

**Ausrichtung von Blockcopolymerfilmen  
im Elektrischen Feld:  
Eine In-Situ Rasterkraftmikroskopische  
Untersuchung**

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
– Dr. rer. nat. –  
im Fach Chemie der Fakultät Biologie, Chemie und Geowissenschaften  
der Universität Bayreuth

vorgelegt von  
Violetta Olszowka  
geboren in Beuthen

Bayreuth, 2007

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Januar 2005 bis November 2007 am Lehrstuhl für Physikalische Chemie der Universität Bayreuth in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Georg Krausch und Herrn Prof. Dr. Alexander Böker angefertigt.

Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 481, Projekt A2, gefördert.

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften der Universität Bayreuth genehmigten Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.).

Tag der Einreichung: 28. November 2007

Tag des wissenschaftlichen Kolloquiums: 12. März 2008

Amtierender Dekan: Prof. Dr. Axel H. E. Müller

Prüfungsausschuss:

Prof. Dr. Alexander Böker	(Erstgutachter)
Prof. Dr. Thomas Hellweg	(Zweitgutachter)
Prof. Dr. Mukundan Thelakkat	(Vorsitzender)
Prof. Dr. Helmut Alt	

## Meinen Eltern

*Es wäre ein Irrtum zu glauben, dass eine Wissenschaft aus lauter streng bewiesenen  
Lehrsätzen besteht, und ein Unrecht, solches zu fordern.*

Sigmund Freud





# Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis .....</b>	<b>I</b>
<b>1 Einleitung.....</b>	<b>1</b>
<b>2 Blockcopolymere.....</b>	<b>5</b>
2.1 Mikrophasenseparation von Blockcopolymeren .....	5
2.2 Lösemiteleinfluss auf die Mikrodomänenstruktur von Blockcopolymeren ..	10
2.2.1 Wechselwirkungsparameter.....	10
2.2.2 Löslichkeitsparameter .....	11
2.3 Grenzflächeneinfluss auf die Mikrophasenseparation.....	13
2.4 Ausrichtung von Blockcopolymerstrukturen durch äußere Felder.....	15
2.4.1 Ausrichtung durch Scherung .....	16
2.4.2 Ausrichtung durch das elektrische Feld.....	17
<b>3 Experimentelles.....</b>	<b>25</b>
3.1 Verwendete Polymere.....	25
3.1.1 Poly(styrol)- <i>b</i> -poly(2-hydroxyethylmethacrylat)- <i>b</i> -poly-	
(methylmethacrylat) (SHM).....	26
3.1.2 Poly(styrol)- <i>b</i> -poly(2-vinylpyridin) (SV) .....	27
3.1.3 Polystyrol (PS) und Poly(2-vinylpyridin) (PVP).....	27
3.2 Probenpräparation.....	28
3.2.1 Substratreinigung .....	28
3.2.2 Lackschleudern .....	28
3.2.3 Tempern im Lösungsmitteldampf.....	29

3.3	Elektrodenherstellung.....	31
3.4	Charakterisierungsmethoden.....	34
3.4.1	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).....	34
3.4.2	Rasterelektronenmikroskopie (REM) .....	39
3.4.3	Rasterkraftmikroskopie (AFM).....	41
3.4.4	Ellipsometrie .....	49
3.4.5	Röntgenkleinwinkelstreuung unter streifendem Einfall (GISAXS).....	52
<b>4</b>	<b>Simulation des Feldlinienverlaufes .....</b>	<b>59</b>
4.1	Finite-Elemente-Methode.....	60
4.2	Elektrostatistisches Potenzial zwischen zwei planparallelen Platten.....	62
4.3	Berechnungsablauf.....	64
<b>5</b>	<b>Dreidimensionale Ausrichtung von SHM im elektrischen Feld .....</b>	<b>75</b>
5.1	Morphologie von SHM im dünnen Film.....	76
5.2	Langreichweitige Ausrichtung .....	84
5.3	Einfluss der Feldstärke auf den Ordnungsparameter .....	92
<b>6</b>	<b>Zeitaufgelöste AFM Untersuchung im elektrischen Feld .....</b>	<b>97</b>
6.1	Quellverhalten von SHM im Chloroformdampf.....	99
6.2	Quasi in-situ AFM.....	103
6.3	Bilderserien (Filme) .....	109
6.4	Mechanismus der Reorientierung.....	110
6.5	Defektdynamik im elektrischen Feld .....	126
<b>7</b>	<b>Dreidimensionale Ausrichtung des Polymers SV im elektrischen Feld .....</b>	<b>129</b>
7.1	Quellverhalten von PS, PVP und SV in Toluol .....	132
7.2	Einfluss des Temperns im selektiven Lösungsmittel .....	136
7.3	Einfluss der Filmdicke auf die Orientierung der Lamellen.....	143

---

7.4	Ausrichtung im elektrischen Feld .....	151
7.5	Einfluss der Feldstärke auf die Ordnung .....	153
7.6	Versuche im Chloroformdampf .....	155
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>161</b>
<b>9</b>	<b>Summary.....</b>	<b>167</b>
<b>10</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>171</b>
<b>11</b>	<b>Abkürzungsverzeichnis .....</b>	<b>191</b>
	<b>Danksagung .....</b>	<b>195</b>
	<b>Erklärung .....</b>	<b>197</b>



# 1 Einleitung

In den letzten 10 Jahren hat die Nanotechnologie immer mehr an Bedeutung gewonnen, aufgrund vieler Anwendungen in den Bereichen der Medizin, Informationstechnologie und Energiespeicherung [1-4]. Da die Computerindustrie in den Rechnern immer leistungsstärkere Mikroprozessoren verlangt, sind auch in diesem Bereich neue Technologien erforderlich, um die Anzahl der Schaltkreiskomponenten auf einem Computerchip zu erhöhen, d.h. die Strukturen zu miniaturisieren. Es gibt zwei fundamental unterschiedliche Zugänge um Nanostrukturen herzustellen, welche als ‚Top-down‘ und ‚Bottom-up‘ Prinzipien bezeichnet werden [5, 6]. Die Größe der Struktur ist dabei von der jeweiligen Methodik abhängig. Mit ‚Top-Down‘ werden Herstellungsverfahren bezeichnet, deren Herkunft und Methodik den Ansätzen aus der Mikrosystemtechnik, wie z.B. Fotolithographie [7], Elektronenstrahlolithographie [8-10], Focused Ion Beam [11] und Nanoimprintlithographie [12], entsprechen. Durch gezielte Veränderung und Verformung der Oberfläche können z.B. mit einer AFM-Spitze kleine Strukturgrößen hergestellt werden. Hier wären die Methoden ‚Nanografting‘ [13] und ‚Dip-pen Lithographie‘ [14] zu nennen. Auf der anderen Seite beruhen die ‚Bottom-up‘ Strategien auf Selbstorganisation von Strukturen via chemischer Synthese, Selbstanordnung und Positionierung, die gezielt aus atomaren bzw. molekularen Bausteinen aufgebaut werden können. Beispiele hierfür sind selbstanordnende Monolagen, kolloidale Systeme und biologische Systeme wie DNA oder Proteine [15-20]. Blockcopolymere bieten sich idealerweise als Bausteine für organische Nanostrukturen an, um die Lücke zwischen den natürlichen und den ‚synthetischen‘ Bausteinen zu schließen. Sie sind preiswert und bilden durch spontane Selbstorganisation eine Vielzahl von Strukturen mit charakteristischen Längen von 5 - 100 nm. Erst vor kurzer Zeit sind die Anwendungen von Blockcopolymeren in den Fokus der Forschung gerückt. Blockcopolymere werden als Masken in der Nanolithographie, bei der Herstellung hybridischer Nanoverbandstrukturen und Halbleitermaterialien, eingesetzt [21-23]. Weiterhin finden sie Anwendung als

Membranen, photonische Kristalle und Nanopartikelmembranen [24-26]. Für die benötigte präzise Ordnung der Blöcke, ist ein exaktes Verständnis der Thermodynamik und der Reorientierungsmechanismen innerhalb des verwendeten Polymersystems erforderlich. Werden Blockcopolymere getempert (thermisch oder unter Lösungsmitteldampf), so ist die Ordnung der Strukturen aufgrund der hohen Viskosität der Polymere nur kurzreichweitig (typische Korngrößen sind 1 - 2  $\mu\text{m}$ ). Um langreichweitige Ordnung der Strukturen zu erlangen, werden externe Felder wie z.B. Scherung, Temperaturgradienten und elektrische Felder im Volumenmaterial erfolgreich verwendet [27-34]. Ähnliche Ansätze wurden für dünne Blockcopolymerfilme zum Einsatz gebracht. Russell und Mitarbeiter haben elektrische Felder genutzt, um zylindrische Mikrodomänen in der Filmebene [35] und senkrecht zur Filmebene [36] auszurichten. Angelescu richtete sphärische [37] und zylindrische [38] Mikrodomänen mittels Scherung aus, wohingegen Segalman die so genannte Graphoepitaxie benutzte, um auf einem vorstrukturierten Substrat sphärische und zylindrische Mikrodomänen auszurichten [39]. Die durch diese Art und Weise ausgerichteten Polymerfilme besitzen, bis auf aufrechtstehende Zylinder, eine chemisch homogene Oberfläche. Da die zylindrischen bzw. sphärischen Strukturen die Minoritätskomponente darstellen, werden sie immer durch eine homogene Schicht der Majoritätskomponente bedeckt. Aus diesem Grund, sind neue Ansätze zur Herstellung chemisch heterogener Oberflächen mit einer Streifenstruktur nötig. Für diesen Zweck bieten sich im Prinzip lamellare Blockcopolymere an, die senkrecht zur Filmebene orientiert sind. Durch Anlegen eines elektrischen Feldes in Richtung des Lamellendirektors, kann eine dreidimensional hochgeordnete Struktur hergestellt werden.

Der Einsatz elektrischer Felder für die Ausrichtung lamellarer Mikrodomänen wurde im Volumenmaterial sowohl in der Schmelze [32, 33] als auch in konzentrierten Lösungen [40, 41] gezeigt. Aufgrund des dielektrischen Kontrastes zwischen den beiden Blöcken, können die Mikrodomänen parallel zum elektrischen Feldvektor orientiert werden, wobei die freie Energie des Systems gesenkt wird [33]. Restionen aus der anionischen Blockcopolymersynthese, die die anisotropische Blockcopolymerstruktur polarisieren, wurden als weitere treibende Kraft im Reorientierungsprozess diskutiert [42]. Unter dem Gesichtspunkt, dass Streifenmuster mit Hilfe von lamellaren Blockcopolymeren

hergestellt werden sollen, werden im Folgenden die Probleme, die aufgrund der Symmetrie entstehen, aufgeführt. Wird ein elektrisches Feld senkrecht zur Filmebene eines lamellaren Blockcopolymers angelegt, werden die Lamellen senkrecht zur Filmebene aufgestellt. Allerdings resultiert daraus keine langreichweitige laterale Ordnung des Streifenmusters. Wird auf der anderen Seite ein elektrisches Feld in der Filmebene angelegt, führt dies zu einer Orientierung der Lamellen parallel zur Filmebene. Da jedoch die Lamellen im dünnen Film, aufgrund der Grenzflächenenergien zum Substrat, im Normalfall parallel zum Substrat ausgerichtet sind, wird dieser Versuch nicht wie gewünscht ein laterales Streifenmuster liefern.

In der vorliegenden Arbeit werden erstmalig zwei neue Methoden zur dreidimensionalen Ausrichtung lamellarer Blockcopolymerfilme unter elektrischem Feld und gleichzeitigem Tempern im Lösungsmitteldampf, zu hochgeordneten und periodischen Strukturen vorgestellt. Das erste System ist ein lamellares ABC Dreiblockcopolymer, welches im dünnen Polymerfilm ( $37 \pm 2$  nm) stehende Lamellen bildet. Durch Anlegen eines elektrischen Feldes in der Filmebene und Tempern im Lösungsmitteldampf, kann eine langreichweitige und hochperiodische Ordnung erzielt werden (siehe Kapitel 5). Weiterhin kann der Ordnungsparameter  $P_2$  als Funktion der angelegten elektrischen Feldstärke ermittelt werden (siehe Kapitel 5). Zum ersten Mal wird mittels quasi in-situ AFM im dünnen Polymerfilm der Mechanismus der Reorientierung von einer ungeordneten zu einer hochperiodischen Struktur unter elektrischem Feld und Lösungsmitteldampf zeitaufgelöst studiert. Ferner wird mit dieser Methode der Einfluss des elektrischen Feldes auf die Defektgeschwindigkeiten untersucht (siehe Kapitel 6).

Im Kapitel 7 wird eine zweite Möglichkeit zur dreidimensionalen Ausrichtung, diesmal von dicken ( $0,5 - 1 \mu\text{m}$ ) AB Blockcopolymerfilmen durch die Kombination von Quellen des Polymers im selektiven Lösungsmittel und Anlegen eines elektrischen Feldes erzielt. Die Neuheit der vorgestellten Methode ist, dass sich die Lamellen nur in einem bestimmten Filmdickenbereich aufstellen. Dieser Befund ist auf den Quellgrad des Polymers zurückzuführen und wird durch ein in dieser Arbeit aufgestelltes Modell näher erklärt.

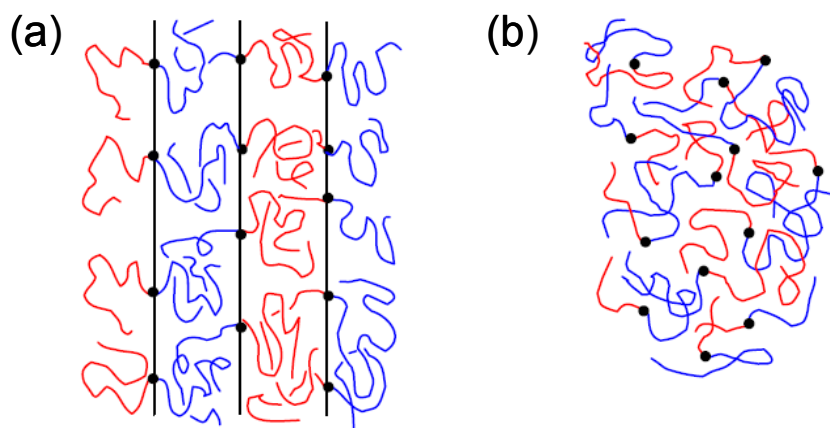
Für beide Systeme werden der Verlauf und die Stärke der elektrischen Feldlinien, für die verwendete Elektrodengeometrie auf der Basis der Finite-Elemente-Methode mit dem Programm ANSYS simuliert (siehe Kapitel 4). Weiterhin wird der Einfluss der Feldstärke auf die Ordnung studiert (siehe Kapitel 5 und 7).



## 2 Blockcopolymere

### 2.1 Mikrophasenseparation von Blockcopolymeren

Blockcopolymere bestehen aus chemisch unterschiedlichen Blöcken, die kovalent aneinander gebunden sind. Sind die einzelnen Blöcke der Copolymere nicht vollständig miteinander mischbar, besteht eine Tendenz zur Entmischung aufgrund der thermodynamischen Inkompatibilität. Die Makromoleküle ordnen sich so an, dass jeweils gleichartige Bereiche verschiedener Ketten nebeneinander liegen. Dadurch entsteht ein Bereich gleichartiger Zusammensetzung, der von den Bereichen anderer Zusammensetzung umgeben ist. Da die Blöcke miteinander verknüpft sind, ist eine makroskopische Entmischung nicht mehr möglich. Stattdessen entmischen die Blockcopolymere auf der Längenskala des Gyrationradius der Kette (5 - 100 nm). Dieses Phänomen wird Mikrophasenseparation genannt [43-45].



**Abbildung 2.1:** Schema eines mikrophasenseparierten (a) und ungeordneten (b) Diblockcopolymers am Beispiel von Lamellen. Die fett gedruckten Punkte stellen Verbindungsstellen zwischen den zwei Blöcken A und B dar.

Das Mischungsverhalten der Blockcopolymere wird allgemein durch die Mischungsenthalpie und die Mischungsentropie bestimmt, welche Beiträge zur freien Energie darstellen. Erstere ergibt sich aus der Wechselwirkung der einzelnen Blöcke untereinander. Die Mischungsentropie dagegen wird durch das Bestreben der einzelnen Blöcke dominiert, möglichst viele Anordnungen annehmen zu können. Wird ein Diblockcopolymer verwendet, welches aus zwei Blöcken A und B besteht, die linear miteinander verknüpft sind, wird dessen Phasenverhalten durch drei Parameter bestimmt: Die Volumenbrüche der Einzelkomponenten  $f_A$  und  $f_B$  ( $f_B = 1 - f_A$ ), den Gesamtpolymerisationsgrad  $N$  des Blockcopolymers und den Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter  $\chi_{AB}$  [46-48].  $\chi_{AB}$  beschreibt die enthalpische Wechselwirkung zwischen den Blöcken A und B. Für ein Diblockcopolymer ist  $\chi_{AB}$  folgendermaßen definiert:

$$\chi_{AB} = \frac{1}{k_B T} \left( \varepsilon_{AB} - \frac{1}{2} (\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}) \right) \quad (2.1)$$

mit  $\varepsilon_{ij}$  der Wechselwirkungsenergie zwischen den Segmenten i und j,  $T$  der Temperatur und  $k_B$  der Boltzmann-Konstante. Da die exakte Berechnung der Wechselwirkungsparameter schwierig ist, verwendet man die Temperaturabhängigkeit von  $\chi_{AB}$  zur Bestimmung des Wechselwirkungsparameters:

$$\chi_{AB} = \alpha T^{-1} + \beta \quad (2.2)$$

Hierbei sind  $\alpha$  und  $\beta$  experimentell bestimmbare Konstanten, die vom Volumenanteil, dem Polymerisationsgrad, der Temperatur und der Struktur des Blockcopolymers abhängen.

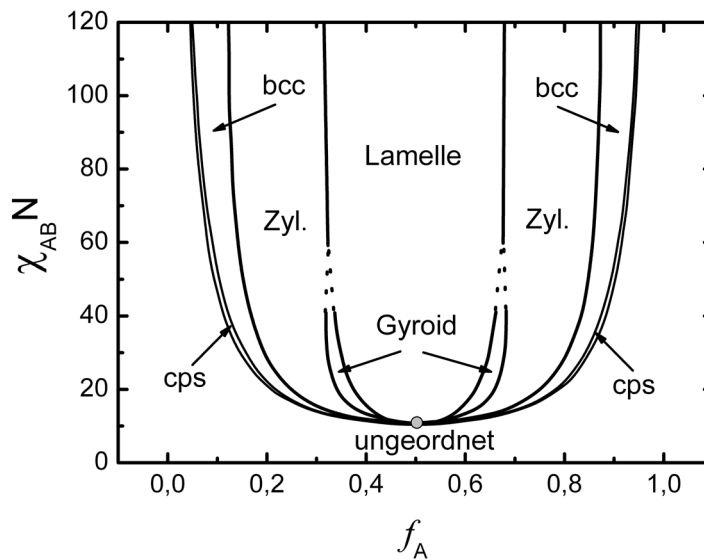
Bei repulsiver Wechselwirkung zwischen den Blöcken ergibt sich ein positiver Wert für  $\chi_{AB}$ , bei attraktiver ein negativer. Je größer der Wert von  $\chi_{AB}$  ist, desto ungünstiger ist

der Kontakt zwischen den einzelnen Blöcken, d.h. desto besser entmischt das Blockcopolymer.  $\chi_{AB}$  ist invers proportional zur Temperatur des Systems, wonach eine Entmischung bei niedriger Temperatur bevorzugt wird. Die Polymerisationsgrade der einzelnen Blöcke  $N_A$  und  $N_B$  beeinflussen ebenfalls das Mischverhalten. Je größer die Polymerisationsgrade  $N_A$  und  $N_B$  sind, desto geringer ist die Zahl der möglichen Anordnungen der Polymerketten. Folglich ist auch der Einfluss der Mischungsentropie geringer, weshalb die Blöcke besser entmischen.

Das Produkt  $\chi_{AB}N$  aus Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter  $\chi_{AB}$  und Gesamtpolymerisationsgrad  $N$  stellt ein allgemeines Maß für die Unverträglichkeit der Blöcke dar und bestimmt somit das Phasenverhalten des Blockcopolymers. Ist  $\chi_{AB}N \ll 1$  dominieren entropische Effekte, die das Mischen beider Blöcke begünstigen. Wird das Produkt  $\chi_{AB}N$  durch eine Änderung des Molekulargewichts oder durch Änderung des Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameters (Erniedrigung der Temperatur) erhöht, erfolgt oberhalb eines kritischen Wertes  $(\chi_{AB}N)_c$  die Mikrophasenseparation. Dieser Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergang wird als ODT (order-disorder transition) definiert.

Zur theoretischen Beschreibung und Berechnung des ODT von AB-Diblockcopolymeren werden zwei Grenzfälle definiert: Der Bereich der schwachen Phasenseparation (engl.: weak segregation limit, WSL) und der Bereich der starken Phasenseparation (engl.: strong segregation limit, SSL). Im Bereich schwacher Phasenseparation mit  $\chi_{AB}N \sim 10$  ändert sich die ortsabhängige Zusammensetzung nicht sprunghaft, da die Unverträglichkeit zwischen den Komponenten A und B schwach ist. Es liegt somit keine scharfe Phasengrenze vor [47, 49-52]. Der Übergang von der ungeordneten Schmelze zu einer geordneten Morphologie kann nach der ‚Mean-Field‘-Theorie von Leibler beschrieben werden [53]. Nach dieser Theorie findet der ODT für ein symmetrisches Diblockcopolymer ( $f_A = 0,5$ ) im Bereich schwacher Phasenseparation als Phasenübergang zweiter Ordnung bei  $\chi_{AB}N = 10$  statt, wobei eine lamellare Morphologie resultiert. Im Bereich starker Phasenseparation  $\chi_{AB}N \gg 10$  existiert zwischen den Phasen eine scharfe Grenzfläche, es findet eine lokale Entmischung der Komponenten A und B statt. Der Übergangsbereich der Grenzfläche

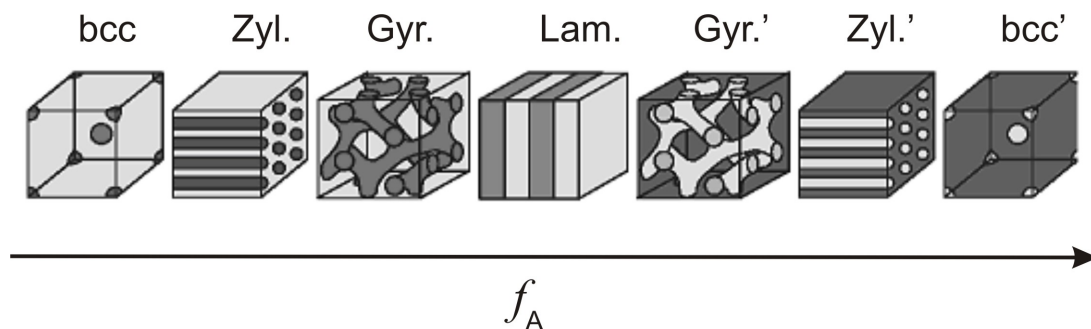
in der beide Polymersorten vorhanden sind, ist vernachlässigbar dünn [54, 55]. Die freie Energie des mikrophasenseparierten Systems setzt sich einerseits aus dem enthalpischen Beitrag, gegeben durch die Wechselwirkung an der Grenzfläche und dem entropischen Beitrag, gegeben durch die räumliche Begrenzung der einzelnen Ketten zusammen. Helfand und Wassermann entwickelten für den Bereich starker Phasenseparation die selbstkonsistente Feldtheorie (engl.: self-consistent field theory), nach der sich die enthalpischen und entropischen Beiträge berechnen lassen [56-58]. Matsen und Bates verknüpften die beiden Grenzfälle starker und schwacher Phasenseparation mit Hilfe der von Helfand und Wassermann entwickelten selbstkonsistenten Theorie und untersuchten das Phasenverhalten im Bereich der mittleren Phasenseparation (engl.: intermediate state limit, ISL) mit  $12 < \chi_{AB}N < 50$  [59]. Das theoretische Phasendiagramm nach Matsen und Bates für ein AB-Diblockcopolymer ist in Abbildung 2.2 dargestellt.



**Abbildung 2.2:** Theoretisches Phasendiagramm für ein AB-Diblockcopolymer nach Matsen und Bates [59]. Die Stabilitätsparameter der einzelnen Morphologien sind für  $\chi_{AB}N$  gegen den Volumenbruch  $f_A$  aufgetragen.

Neben Kugeln im kubisch innenzentrierten Gitter (bcc) existiert ein schmaler Bereich mit kubisch dichtester Packung (cps). Die Gyroidmorphologie, die im Bereich starker Phasenseparation nicht vorkommt, ist im Bereich zwischen hexagonal angeordneten Zylindern (Zyl.) und Lamellen bei  $\chi_{AB} < 40$  vorhanden. Die gestrichelten Linien sind nicht berechnete Extrapolationen während der fett gedruckte Punkt in der Mitte den kritischen Punkt im Phasendiagramm darstellt. An diesem geht die ungeordnete Schmelze in Lamellen über.

Die Ausbildung der AB-Zweiblockcopolymer-Gleichgewichtsmorphologien im SSL kann als Funktion des Volumenanteils  $f_A$  der Komponente A beschrieben werden. In Abbildung 2.3 sind die verschiedenen Strukturtypen abgebildet. Für  $f_A < 0,17$  werden Kugeln der Minoritätskomponente A auf einem kubisch innenzentrierten Gitter (bcc) in einer Matrix aus B gefunden. Wird der Volumenanteil  $f_A$  der Komponente A auf  $0,17 < f_A < 0,28$  gesteigert, so ergeben sich hexagonal angeordnete Zylinder der Phase A, in der Matrix B. Im Bereich von  $0,28 < f_A < 0,34$  existiert die Gyroidstruktur. Im Bereich von  $0,34 < f_A < 0,66$  bilden beide Phasen Lamellen aus. Für  $f_A > 0,66$  ergibt sich eine vergleichbare Abfolge der Strukturen, wobei die Komponente A die Matrix und die Komponente B die Struktur bildet.



**Abbildung 2.3:** AB-Zweiblockcopolymer-Gleichgewichtsmorphologien nach steigendem Volumenbruch  $f_A$  angeordnet: kubisch innenzentrierte (bcc) Kugeln, hexagonal angeordnete Zylinder (Zyl.), Gyroidgitter (Gyr.), Lamellen aus beiden Phasen (Lam.) und die entsprechenden inversen Morphologien (Gyr.', Zyl.', bcc') [46].

## 2.2 Lösemiteleinfluss auf die Mikrodomänenstruktur von Blockcopolymeren

Die Wahl des Lösungsmittels spielt eine wichtige Rolle bei der Probenpräparation. Es wird zwischen guten, schlechten und  $\theta$ -Lösungsmitteln unterschieden. Bei guten Lösungsmitteln wird dessen Viskosität durch Auflösen des Polymers stark erhöht (die Polymerketten weiten sich), wohingegen schlechte Lösungsmittel eine geringere Viskositätserhöhung erfahren (die Polymerketten schrumpfen). In  $\theta$ -Lösungsmitteln heben sich die Raumerfüllungs- und Wechselwirkungskräfte (Kette-Kette und Kette-Lösungsmittel) auf, so dass das Polymerknäuel scheinbar kräftefrei ist und statistisch vorliegt.

### 2.2.1 Wechselwirkungsparameter

Für Blockcopolymere können Lösungsmittel je nach Größe der relativen Block-Lösungsmittel-Wechselwirkung selektiv oder nichtselektiv sein.

Nach Stockmayer ist der Wechselwirkungsparameter  $\chi_1$  des Diblockcopolymers mit dem Lösungsmittel wie folgt definiert [60]:

$$\chi_1 = f_A \chi_{1A} + f_B \chi_{1B} - f_A f_B \chi_{AB} \quad (2.3)$$

$f_A$  und  $f_B$  bezeichnen die Volumenbrüche der Blöcke A und B,  $\chi_{1A}$  und  $\chi_{1B}$  den Wechselwirkungsparameter des jeweiligen Blocks bzw. analogen Homopolymers mit dem Lösungsmittel.  $\chi_{AB}$  ist der Wechselwirkungsparameter der Blöcke untereinander.

Selektive Lösungsmittel sind gute Lösungsmittel für den einen Block und schlechtere Lösungsmittel oder Nichtlösungsmittel für den anderen Block. Die beiden Blöcke werden somit unterschiedlich stark gequollen, welches zu einer Änderung der Mikrodomänenmorphologie führen kann. Nach Hinzufügen des selektiven Lösungsmittels, hängt die neue Morphologie vom Blockverhältnis, der Menge und der

Selektivität des Lösungsmittels ab. Nicht selektive Lösungsmittel sind idealerweise gleich gute oder gleich schlechte Lösungsmittel für beide Blöcke. Die einzelnen Blöcke werden gleich stark aufgeweitet, so dass die zu erwartenden Strukturen wie Kugeln, hexagonale Zylinder oder Lamellen als Funktion des Volumenbruches  $f_A$  gebildet werden (Diblockcopolymer). Um das Phasenverhalten der Blockcopolymere in Lösung zu beschreiben, wurde die selbstkonsistente Feldtheorie der Blockcopolymere in der Schmelze erweitert [61-64]. Nach dieser Theorie wird das Phasendiagramm des Blockcopolymers in Lösung erhalten, indem  $\chi_{AB}$  mit dem Faktor  $\phi_p$  multipliziert wird.  $\phi_p$  ist der Volumenbruch des Polymers im Lösungsmittel bzw. die Polymerkonzentration.

### 2.2.2 Löslichkeitsparameter

Sind Polymere in Lösung, so ist eine Voraussage über die Wechselwirkung von Polymer und Lösungsmittel mit Hilfe von Kenngrößen der Polymere und Lösungsmittel möglich. Die Einführung des Löslichkeitsparameters macht es möglich, abzuschätzen, ob oder wie gut sich ein Polymer im Lösungsmittel löst.

Hildebrand und Scott führten deshalb den Löslichkeitsparameter  $\delta$  ein, der die Polymerlöslichkeit beschreibt [65]. Dabei wird angenommen, dass Lösungsmittel- und Polymermoleküle jeweils durch zwischenmolekulare Kräfte zusammengehalten werden. Die Stärke dieser Kräfte ist durch die Kohäsionsenergiedichte  $c$  gegeben:

$$c = \frac{\Delta U_v}{V} \quad (2.4)$$

Dabei ist  $V$  das molare Volumen und  $\Delta U_v$  die Differenz der molaren inneren Verdampfungsenergie.  $\Delta U_v$  ist die Energie die nötig ist um Moleküle aus der flüssigen Phase in die Gasphase zu überführen. Sie lässt sich direkt aus der Verdampfungsenergie oder indirekt aus thermodynamischen Materialkonstanten wie z.B. kritischer Druck

bestimmen. Der Hildebrandtsche Löslichkeitsparameter  $\delta$  wird als Quadratwurzel der Kohäsionsenergiedichte definiert:

$$\delta = \sqrt{c} = \sqrt{\frac{\Delta U_v}{V}} \quad (2.5)$$

Zur Bestimmung der Löslichkeitsparameter von Polymeren werden die Quellwerte von dreidimensional vernetzten Polymeren [66, 67] oder die Grenzviskositäten linearer Polymere [67, 68] gegen die Löslichkeitsparameter der verwendeten Lösungsmittel aufgetragen. Im Idealfall kann dieses Verhalten durch Gauß-Funktionen beschrieben werden. Nach Hildebrandt wird das Maximum dieser Gauß-Funktionen als Löslichkeitsparameter  $\delta$  des Polymers definiert.

Nach Hansen [69] setzt sich der Löslichkeitsparameter aus drei Anteilen zusammen: Dispersions- ( $\delta_D$ ), Polaren- ( $\delta_P$ ) und Wasserstoffbrückenbindungskräften ( $\delta_H$ ). Der gesamte Löslichkeitsparameter, sowohl der Lösungsmittel als auch der Polymere, berechnet sich zu:

$$\delta^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2 \quad (2.6)$$

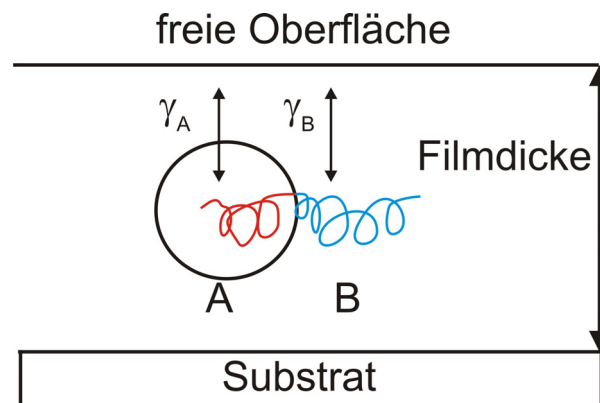
Zur grafischen Darstellung der Löslichkeiten der Polymere, wird ein dreidimensionales Modell benutzt [69]. In einem kartesischen Koordinatensystem stellen die  $\delta_D$ -,  $\delta_P$ - und  $\delta_H$ -Anteile der Lösungsmittel die Achsen dar. Die gemessenen Löslichkeiten der Polymere im Lösungsmittel werden über den drei Parameteranteilen ( $\delta_D$ -,  $\delta_P$ - und  $\delta_H$ ) des Lösungsmittels aufgetragen. Bei dieser Auftragung entstehen Kugeln. Die Koordinaten des Mittelpunktes einer Kugel werden als  $\delta_D$ -,  $\delta_P$ - und  $\delta_H$ -Werte des Löslichkeitsparameters des Polymeren bezeichnet. In dem Bereich der Kugel (‚Löslichkeitsvolumen‘) kann sich das Polymer im Lösungsmittel lösen. Sind die Löslichkeiten eines Polymers in verschiedenen Lösungsmitteln gleich, so ergeben sich



annähernd Kugeln mit dem gleichen Mittelpunkt. Der Radius  $R_i$  der Kugel wird als Wechselwirkungsradius bezeichnet [70].

## 2.3 Grenzflächeneinfluss auf die Mikrophasenseparation

Grenz- und Oberflächen (Luft, Substrat) haben Einfluss auf die Mikrodomänenstruktur und können die Mikrophasenseparation im Vergleich zur Selbstorganisation im Volumen verändern. Wird ein Diblockcopolymer in eine vorgegebene Geometrie gezwungen, dann wird die Mikrophasenseparation räumlich eingeschränkt. Hierbei wird die Wechselwirkung des Polymers mit der Grenz- und Oberfläche durch die Grenzflächenspannung  $\gamma$  beschrieben. Dabei ist  $\gamma$  definiert als diejenige reversible Arbeit pro Flächeneinheit, die unter isothermen und isobaren Bedingungen erforderlich ist, damit eine Wechselwirkung zwischen der jeweiligen Umgebung und dem Polymer stattfindet. In einem AB-Diblockcopolymer werden die Wechselwirkungen zwischen den jeweiligen Blöcken und der Grenzfläche durch die Grenzflächenspannungen  $\gamma_A$  und  $\gamma_B$  beschrieben. Die Differenz  $\gamma_A - \gamma_B$  beschreibt das Bestreben eines Blockes sich an der Grenzfläche anzulagern. Typischerweise lagert sich der Block mit der kleineren Oberflächenspannung vorzugsweise an der freien Oberfläche an, wohingegen sich der Block mit der größeren Oberflächenspannung an das Substrat anlagert. In Abbildung 2.4 sind die Parameter, die das Phasenverhalten eines AB-Diblockcopolymers beeinflussen schematisch dargestellt.



**Abbildung 2.4:** Schema der Parameter, die das Phasenverhalten eines AB-Diblockcopolymer-filmes beeinflussen.

Bevorzugte Anziehung eines Blockes an die freie Oberfläche führt dazu, dass die Mikrodomänen parallel zur Grenzfläche liegen. Mit Hilfe von ‚Mean Field‘-Theorien [55, 71] und Monte-Carlo-Methoden [72] wurde der Einfluss auf die Mikrophasenseparation von symmetrischen Diblockcopolymeren theoretisch beschrieben. Danach wird eine Ausrichtung der Lamellen parallel zur Grenzfläche vorhergesagt.

Die Folge hiervon ist, dass die energetisch günstige Filmdicke mit dem charakteristischen Abstand im Volumenmaterial quantisiert ist. Ist die Benetzung des Polymerfilms ‚symmetrisch‘, d.h. lagert sich Block A bzw. B am Substrat und an der freien Oberfläche an, so ist die gesamte Dicke  $d$  des Diblockcopolymers gleich  $d = nL$ , wobei  $n$  eine ganze Zahl ( $n \geq 0$ ) und  $L$  die im Volumen bestimmte Lamellenperiode sind. Ist die Benetzung des Polymerfilms asymmetrisch, d.h. jeder Block lagert sich bevorzugt entweder an der freien Oberfläche oder am Substrat an, so ist die Dicke  $d$  des Diblockcopolymers gleich  $d = (1/2 + n)L$ . Somit ist die Oberflächentopographie eine Funktion der Filmdicke  $d$ . Ist die Filmdicke kein Vielfaches von  $nL$  (symmetrische Benetzung), so entstehen Löcher und Inseln, oder zwei nebeneinander existierende Oberflächenmuster mit zwei verschiedenen Filmdicken  $nL$  und  $(n+1)L$  (siehe Abbildung 2.5).

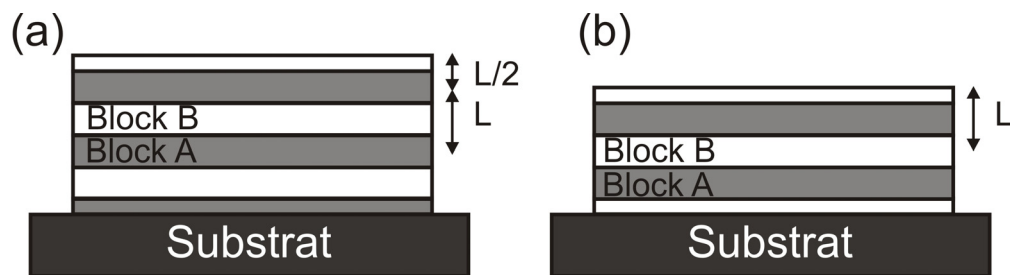


Abbildung 2.5: Schematische Abbildung einer asymmetrischen (a) und symmetrischen (b) Benetzung eines lamellaren Filmes auf einem Substrat.

## 2.4 Ausrichtung von Blockcopolymerstrukturen durch äußere Felder

Durch gezielte Ausrichtung von Blockcopolymeren mittels äußerer Felder, wie elektrische und mechanische Felder oder Temperaturgradienten, können polymere Materialien mit neuen und interessanten Eigenschaften entwickelt werden. In der Lithographie haben sich dünne und ausgerichtete Diblockcopolymerfilme etabliert. Sie finden Anwendung als Vorlage und Maske für nanostrukturierte Materialien. Wird zum Beispiel bei ausgerichteten Zylindern der Minoritätsblock durch gezieltes Wegätzen entfernt, so können in einem zweiten Schritt durch Bedampfen oder elektrochemische Behandlung mit magnetischem oder metallischen Material magnetische oder metallische Nanodrähte entstehen [26, 73]. Ausgerichtete und aufgestellte Blockcopolymerzylinder oder Kugeln dienen zur Vorstrukturierung von Quantenpunkten [74]. Hier sind vor allem die Zeitersparnis und die Qualität der Strukturen viel größer als mit den herkömmlichen Methoden wie Elektronenstrahl-lithographie. Weitere Anwendungen sind photonische Kristalle, Antireflexions-beschichtungen und Wellenleiter [75-77].

### 2.4.1 Ausrichtung durch Scherung

Eine Methode zur Strukturierung von Blockcopolymeren mit Fernordnung ist die Scherung. Hier wird zwischen gleichmäßiger Scherung und oszillierender Scherung unterschieden.

Der einfachste Weg um gleichmäßige Scherung zu erzeugen besteht darin, die Probe zwischen einer fixen Platte und einer beweglichen Platte, die sich mit einer definierten Geschwindigkeit bewegt, zu platzieren. Angelescu gelang es Blockcopolymerfilme (Zylinder und Kugeln) durch Scherung auszurichten [37, 38]. Hier wurde ein vernetzter Poly(dimethylsiloxan)stempel (PDMS-Stempel) auf den Blockcopolymerfilm gelegt. Die Substrattemperatur wiederum wurde durch eine Heizplatte kontrolliert. Mittels eines Aluminiumblocks mit angehängtem Gewicht, welcher auf dem PDMS-Stempel lag, wurde eine laterale Zugspannung erzeugt.

Die viskose Deformation von Flüssigkeiten und Polymeren kann durch das Newton'sche Gesetz beschrieben werden. Die Zugspannung  $\sigma$  beim gleichmäßigen Scherfluss ist gegeben durch:

$$\sigma = \dot{\gamma}\eta \quad (2.7)$$

wobei  $\eta$  die Viskosität und  $\dot{\gamma}$  die Scherdeformation bzw. die Scherrate ist. Die Scherrate  $\dot{\gamma}$  bestimmt die Vorzugsrichtung der Domänen senkrecht, transversal oder parallel zum Scherfluss.

Bei der oszillierenden Scherung („Large Amplitude Oscillatory Shear“, LAOS) werden hohe Scheramplituden angelegt. Hier werden im Gegensatz zu kleinen Scheramplituden nichtlineare Effekte von Viskosität und Scherrate zur Zugspannung festgestellt. Die Dehnungsamplitude  $\gamma$  bzw. die Scherrate  $\dot{\gamma}$  und die Zeit können unabhängig voneinander variiert werden. Beide Größen sind eine Funktion der Zeit und der Frequenz. Die oszillierende Scherung ist eine interessante Methode um nichtlineare Viskoelastizität in polymeren Flüssigkeiten zu untersuchen.

Die Vorzugsrichtung der Domänen senkrecht, transversal oder parallel zum Scherfluss, wird durch die Parameter Amplitude, Frequenz und Temperatur beeinflusst [78, 79]. Diese Methode wird vorzugsweise für lamellare Blockcopolymere verwendet. Eine detaillierte Analyse an einer Poly(styrol)-poly(isopren) Diblockcopolymerschmelze wurde von Chen und Kornfield durchgeführt [28]. Hier wurden in-situ rheo-optische Messungen und ex-situ Experimente wie Elektronenmikroskopie und Streuexperimente benutzt um senkrechte, transversale oder parallele Anordnung der Lamellen nachzuweisen. Senkrechte Orientierung der Domänen zum Scherfluss wird bei hohen Scherraten (hohen Frequenzen) und nahe dem lamellaren Phasenübergang erreicht, wohingegen kleine Scherraten (kleine Frequenzen) zu paralleler Orientierung der Domänen führen. Transversale Orientierung ist nicht stabil, da die Lamellen durch die Scherung gekippt werden. Parallele Anordnung der Lamellen wird nach Patel dadurch erklärt, dass es einen viskoelastischen Kontrast zwischen dem harten Polystyrol und dem weichen Polyisopren gibt [80]. Gibt es einen erheblichen Unterschied in den mechanischen Eigenschaften zwischen beiden Blöcken, so ist das Schubelastizitäts- oder Gleitmodul im parallelen Zustand kleiner als im senkrechten Zustand.

#### 2.4.2 Ausrichtung durch das elektrische Feld

Eine weitere Methode zur Orientierung von Blockcopolymermorphologien ist die Methode der Orientierung durch ein elektrisches Feld. Im Gegensatz zur Orientierung durch Scherung oder durch eine flussinduzierte Orientierung, ist die Triebkraft zur Orientierung schwächer als bei den oben genannten Methoden. Der Vorteil dieser Methode ist, dass die ordnende Kraft des elektrischen Feldes, lokal (d.h. durch räumlich begrenzte Felder) kontrolliert werden kann. In den Arbeiten von Amundson und Thurn-Albrecht wurde gezeigt, dass Poly(styrol)-*b*-poly(methylmethacrylat)-Filme in der Schmelze mit lamellarer und zylindrischer Morphologie durch Anlegen eines elektrischen Feldes orientiert werden können [32, 33, 36, 81]. Böker untersuchte die Mechanismen und die Kinetik, die den Orientierungsprozess im elektrischen Feld dominieren mittels in-situ Röntgenkleinwinkelstreuung. Im Gegensatz zu den obigen Arbeiten wurden Volumenproben in Lösung orientiert. Es konnten zwei verschiedene

Mechanismen der Reorientierung festgestellt werden. In einem schwach phasenseparierten System (niedrige Konzentration oder hohe Temperatur) herrscht die Wanderung von Korngrenzen vor. In einer stark phasenseparierten Probe findet bevorzugt die Rotation von einzelnen Körnern statt [40, 41, 82-85].

#### 2.4.2.1 Elektrothermodynamik von mikrophasenseparierten Blockcopolymeren

Als anschauliches Beispiel für die Ausrichtung im elektrischen Feld wird ein AB-Diblockcopolymer in einen Plattenkondensator gefüllt. Ein Plattenkondensator besteht aus zwei ebenen Metallplatten (Elektroden) mit der Fläche  $A$ , die sich im Abstand  $d$  gegenüberstehen (siehe Abbildung 2.6). Wird an die Elektroden eine konstante Spannung angelegt, so ist das elektrische Feld im Kondensator homogen, wenn man von den Randbereichen mit ihrem inhomogenen Feld absieht. Unter angelegter Spannung kommt somit zur freien Energie ohne Feld ein zusätzlicher elektrostatischer Beitrag hinzu. Die freie Energie  $F$  mit angelegtem Feld ist definiert als:

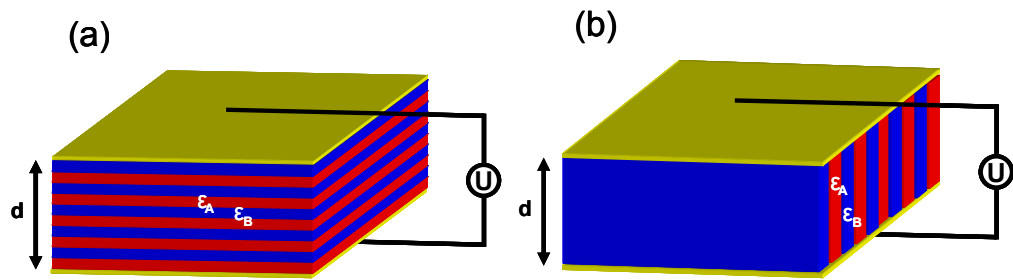
$$F = F_0 - \frac{1}{8\pi} \int_{\nu} \varepsilon(r) |E(r)|^2 d^3r \quad (2.8)$$

$F_0$  bezeichnet hierbei die Freie Energie in Abwesenheit des elektrischen Feldes,  $\varepsilon(r)$  die lokale Dielektrizitätskonstante und  $E(r)$  das angelegte elektrische Feld. Es wird über das Volumen  $\nu$  des Materials integriert. Aus Gleichung (2.8) wird deutlich, dass Materialien mit einer hohen Dielektrizitätskonstante von Gebieten höherer Feldstärke angezogen werden, um den negativen Beitrag zur freien Energie zu maximieren. Bei der Phasenseparation des Blockcopolymers wird  $\varepsilon(r)$  räumlich geändert, was sich auf das lokale elektrische Feld und somit auch auf den Beitrag zur freien Energie auswirkt. Aus thermodynamischen Gründen werden deshalb bestimmte Orientierungen der Domänen bevorzugt. Als Folge der Phasenseparation des Blockcopolymers entstehen Gradienten der Dielektrizitätskonstanten. Besitzt der Gradient eine Komponente in Richtung des angelegten Feldes, so folgt aus der Maxwellgleichung (2.9), dass

Polarisationsladungen entstehen [86]. Die Kräfte, die zur Umorientierung in die bevorzugte Richtung führen, wachsen mit den feldinduzierten Polarisationsladungen.

$$\underline{\nabla} \cdot [\underline{\varepsilon}(r)\underline{E}(r)] = 0 \quad (2.9)$$

Bei der Behandlung von Kondensatoren, die mit einem lamellaren AB-Diblockcopolymer gefüllt sind, werden zwei Ausgangsorientierungen näher erläutert. Die Lamellen sind parallel oder senkrecht zu den Elektroden orientiert (siehe Abbildung 2.6).



**Abbildung 2.6:** Lamellares AB-Diblockcopolymer in einem Plattenkondensator mit dem Elektrodenabstand  $d$ . Die Lamellen sind parallel zu den Elektroden orientiert (a) und senkrecht zu den Elektroden orientiert (b).  $\varepsilon_A$  und  $\varepsilon_B$  sind die Dielektrizitätskonstanten des jeweiligen Blockes.

Sind die Lamellen parallel zu den Elektroden orientiert (senkrecht zum elektrischen Feld), so besitzt das elektrische Feld nur eine zur Phasengrenze senkrechte Komponente. Die Stetigkeitsbedingung an der AB Grenzfläche ergibt:

$$\varepsilon_A E_A = \varepsilon_B E_B \quad (2.10)$$

$\varepsilon_i$  ist die jeweilige Dielektrizitätskonstante der Phase A bzw. B,  $E_i$  die dort herrschende Feldstärke. Der Sprung der Feldstärke an der Phasengrenzfläche entsteht aufgrund eines Polarisationsüberschusses. Der Spannungsabfall über die Lamellen muss der angelegten Spannung  $U$  entsprechen:

$$E_A \phi_A d + E_B \phi_B d = U \quad (2.11)$$

$\phi_i$  bezeichnet hierbei den Volumenanteil der jeweiligen Komponente A und B,  $d$  den Abstand zwischen den Elektroden. Aus Gleichung (2.10) und (2.11) ergibt sich für die jeweiligen Feldstärken  $E_i$ :

$$E_A = \frac{U}{d} \frac{1}{\phi_A + \frac{\phi_B \varepsilon_A}{\varepsilon_B}} \quad (2.12)$$

$$E_B = \frac{U}{d} \frac{1}{\phi_B + \frac{\phi_A \varepsilon_B}{\varepsilon_A}}$$

Aus Gleichung (2.8) und (2.12) kann der elektrostatische Beitrag zur freien Energie für Lamellen parallel zu den Elektroden berechnet werden:

$$F - F_0 = -\frac{1}{8\pi} \int_V \varepsilon(r) |E(r)|^2 d^3r = -\frac{1}{8\pi} \varepsilon_h \left( \frac{U}{d} \right)^2 V \quad (2.13)$$

$\varepsilon_h$  ist das harmonische Mittel der Dielektrizitätskonstanten, und stellt die effektive Dielektrizitätskonstante des Blockcopolymers in paralleler Ausrichtung zu den Elektroden dar:



$$\varepsilon_h = \frac{\phi_A}{\varepsilon_A} + \frac{\phi_B}{\varepsilon_B} \quad (2.14)$$

Sind die Lamellen senkrecht zu den Elektroden orientiert (parallel zum elektrischen Feld), so existieren keine Polarisationsladungen an den Grenzflächen. Die Stärke des Feldes im Kondensator ist eine Konstante mit:

$$E = \frac{U}{d} \quad (2.15)$$

Der elektrostatische Beitrag für Lamellen senkrecht zu den Elektroden berechnet sich nach Gleichung (2.8) und (2.15) zu:

$$F - F_0 = -\frac{1}{8\pi} \left( \frac{U}{d} \right)^2 \int_V \varepsilon(r) d^3r = -\frac{1}{8\pi} \varepsilon_a \left( \frac{U}{d} \right)^2 V \quad (2.16)$$

$\varepsilon_a$  ist das arithmetische Mittel der dielektrischen Konstante, und stellt die effektive Dielektrizitätskonstante des Blockcopolymers in paralleler Ausrichtung zu den Elektroden dar. Es ist wie folgt definiert:

$$\varepsilon_a = \phi_A \varepsilon_A + \phi_B \varepsilon_B \quad (2.17)$$

Da das arithmetische Mittel größer oder gleich dem harmonischen Mittel ist, führt die senkrechte Orientierung der Lamellen bezüglich der Elektroden zu einer niedrigeren Energie:

$$\varepsilon_a - \varepsilon_h = (\varepsilon_A - \varepsilon_B)^2 \frac{\phi_A \phi_B}{\phi_A \varepsilon_B + \phi_B \varepsilon_A} \geq 0 \quad (2.18)$$

Die effektive dielektrische Konstante  $\varepsilon_{eff}(\theta)$  für beliebige Orientierung berechnet sich zu:

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_a + (\varepsilon_h - \varepsilon_a) \cos^2 \theta \quad (2.19)$$

$\theta$  ist der Winkel bei dem der Normalenvektor der Lamelle gegenüber der Senkrechten geneigt ist. Sind die Domänen des Blockcopolymers nicht senkrecht, d.h. parallel zum elektrischen Feld, ausgerichtet, so wirkt auf sie ein Drehmoment. Das Drehmoment ist die Folge der Anziehungskraft der Elektroden auf die Polarisationsladungen an den Grenzflächen.

Die bisherigen Betrachtungen führen das anisotrope Verhalten der Blockcopolymermikrophasen auf die sich bildende Morphologie zurück. Gurovich betrachtete zusätzlich Beiträge zur elektrostatischen freien Energie durch Kettenstreckung und Ausrichtung der Ketten senkrecht oder parallel zu den Bindungen und die richtungsabhängige Polarisierbarkeit [87-89]. Diese Effekte treten nur für große Feldstärken auf und wurden daher bei den Betrachtungen hier vernachlässigt.

Ein weiteres Kennzeichen von Blockcopolymeren ist, dass es eine Fülle von Mikrostruktursymmetrien gibt. Die lokale Zusammensetzung ändert sich somit stetig. Nach Amundson [33] berechnet sich die lokale Dielektrizitätskonstante zu:

$$\varepsilon(r) = \varepsilon_D(r) + \beta \bar{\psi}(r) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial^2 \psi^2} [\bar{\psi}(r)]^2 \quad (2.20)$$

$\bar{\psi}$  ist die lokale Zusammensetzung der Komponenten A und B, bezogen auf den ausgerichteten Zustand.  $\varepsilon_D$  ist die dielektrische Konstante beim Grenzübergang zu einer verschwindenden stationären Verteilung. Sie beinhaltet Beiträge aus dynamischen Verteilungsschwankungen.  $\beta$  charakterisiert die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von der Zusammensetzung der Komponenten A und B.

$$\beta = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \psi} \quad (2.21)$$

Mit dem Ansatz nach Gleichung (2.20) werden dynamische und statistische Effekte der lokalen Zusammensetzung  $\bar{\psi}$  der Komponenten A und B separiert. Da die dynamischen Fluktuationen eine kurze Korrelationslänge für die hier betrachteten Blockcopolymere haben, werden sie nicht merklich mit dem elektrischen Feld wechselwirken. Die stationäre Verteilungsfunktion kann hingegen eine größere Korrelationslänge haben und wesentlich besser mit dem elektrischen Feld wechselwirken.

Der elektrostatische Beitrag der freien Energiedichte ergibt sich für lamellare Blockcopolymere aus den Gleichungen (2.9) und (2.20) zu:

$$\frac{F - F_0}{V} = \frac{1}{8\pi} \varepsilon_D |E_0|^2 \left[ \left( \frac{\beta}{\varepsilon_D} \right)^2 \langle \bar{\psi}^2 \rangle (\hat{e}_q \hat{e}_z)^2 - \frac{\langle \varepsilon \rangle}{\varepsilon_D} \right] \quad (2.22)$$

$\hat{e}_q$  ist der Einheitsvektor der Lamellennormalen,  $\hat{e}_z$  der Einheitsvektor in Richtung des angelegten elektrischen Feldes  $E_0$  und  $\langle \varepsilon \rangle$  ist die mittlere Dielektrizitätskonstante. Der erste Term in Klammern ist anisotrop und trägt zur Ausrichtung der Lamellen bei. Die freie Energie wird minimiert, wenn die Einheitsvektoren  $\hat{e}_q$  und  $\hat{e}_z$  orthogonal zueinander sind. Unter dieser Bedingung richten sich die Lamellen parallel zum elektrischen Feld aus. Für lamellare und auch zylindrische Morphologien ist die benötigte Kraft, um die Strukturen parallel zum elektrischen Feld auszurichten,

proportional zum Betragsquadrat der angelegten Feldstärke  $|E_0|^2$ , zum mittleren Quadrat der Verteilungsfunktion  $\langle \bar{\psi}^2 \rangle$  und zum Materialparameter  $\beta^2 / \varepsilon_D$ .

Der anisotrope Beitrag der elektrischen Energie ist recht klein, so dass das elektrische Feld nur auf langreichweitig geordnete Mikrodomänen im Bereich von einigen hundert Nanometern wirkt.

## 3 Experimentelles

### 3.1 Verwendete Polymere

Die Polymere Poly(styrol)-*b*-poly(2-hydroxyethylmethacrylat)-*b*-poly-(methylmethacrylat) (SHM) und Poly(styrol)-*b*-poly(2-vinylpyridin) (SV) wurden zur Ausrichtung im elektrischen Feld verwendet. Beide Polymere besitzen einen hohen Unterschied im dielektrischen Kontrast  $\Delta\epsilon$  zwischen den Blöcken. Der Unterschied im dielektrischen Kontrast ergibt sich für das Polymer SHM zu  $\Delta\epsilon \approx 2,4$  ( $\epsilon_{PS} \approx 2,4$ ,  $\epsilon_{PHEMA/PMMA} \approx 4,8$ ) [85] und für das Polymer SV zu  $\Delta\epsilon \approx 5,1$  ( $\epsilon_{PS} \approx 2,4$ ,  $\epsilon_{PVP} \approx 7,5$ ) [90, 91]. Da die Experimente im elektrischen Feld in Lösung und nicht in der Schmelze durchgeführt wurden, wird der Unterschied im dielektrischen Kontrast mit zunehmendem Anteil an Lösungsmittel reduziert. Es wird angenommen, dass die Dielektrizitätskonstante für das Lösungsmittel und das Polymer linear vom Volumenbruch des Lösungsmittels im Polymer  $\phi_{LS}$  bzw. des Polymers im Lösungsmittel  $\phi_P$  mit  $\phi_P = 1 - \phi_{LS}$ , abhängen [92], und dass beide Blöcke gleich gut quellen. Die Dielektrizitätskonstante für ein Polymer im Lösungsmittel  $\epsilon_{P/LM}$  ergibt sich dann zu  $\epsilon_{P/LM} = \phi_P \epsilon_P + \phi_{LS} \epsilon_{LS}$ . Für Chloroform beträgt die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_{CHCl_3} \approx 4,8$  und für Toluol  $\epsilon_{Tol} \approx 2,4$  [93]. Mittels in-situ Ellipsometrie konnte  $\phi_P$  beim Sättigungsdampfdruck für das Polymer SHM in Chloroform zu 0,746 ( $\phi_P = d_0/d$ ;  $d_0$  Filmdicke des Polymers im trockenen Zustand,  $d$ : gequollene Filmdicke des Polymers) (siehe Kapitel 6.1), in Toluol zu 0,632 und für das Polymer SV in Toluol konnte  $\phi$  zu 0,709 (siehe Kapitel 7.1) bestimmt werden. Die nach obiger Gleichung berechnete Dielektrizitätskonstante beträgt für PS in Chloroform  $\epsilon_{PS/CHCl_3} \approx 3,0$  und für PMMA/PHEMA in Chloroform  $\epsilon_{PMMA/PHEMA/CHCl_3} \approx 4,8$ . Der dielektrische Kontrastunterschied für das Polymer SHM in Chloroform ergibt sich als Differenz zwischen den Dielektrizitätskonstanten der Homopolymere im Lösungsmittel. Der dielektrische Kontrast von SHM in Chloroform beträgt  $\Delta\epsilon_{SHM,CHCl_3} \approx 1,8$ . Analog

dieser Rechnung errechnet sich der Kontrastunterschied für das Polymer SHM in Toluol zu  $\Delta\varepsilon_{SHM,Tol} \approx 0,6$  und für das Polymer SV in Toluol zu  $\Delta\varepsilon_{SV,Tol} \approx 3,6$ .

### 3.1.1 Poly(styrol)-*b*-poly(2-hydroxyethylmethacrylat)-*b*-poly-(methylemethacrylat) (SHM)

Die Synthese (lebende anionische Polymerisation) und die Charakterisierung des hier verwendeten Polymers und dessen Morphologien in Volumenproben wird in Referenz [92] beschrieben. Die Strukturformel ist in Abbildung 3.1 dargestellt.

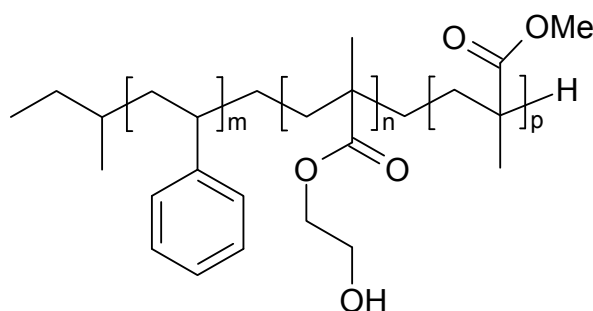


Abbildung 3.1: Strukturformel von Poly(styrol)-*b*-poly(2-hydroxyethylmethacrylat)-*b*-poly-(methylmethacrylat).

Das hier verwendete Polymer besteht aus 47 Gewichtsprozent (Gew%) Polystyrol (PS), 10 Gew% Poly (2-hydroxyethylmethacrylat) (PHEMA) und 43 Gew% Poly(methylmethacrylat). Die Molmasse  $M_n$  (Zahlenmittel) beträgt 82 kg/mol. Die Charakterisierung des Polymers mittels Gelpermeationschromatographie liefert eine Polydispersität von  $M_w/M_n = 1,04$ .

### 3.1.2 Poly(styrol)-*b*-poly(2-vinylpyridin) (SV)

Das Polymer Poly(styrol)-*b*-poly(2-vinylpyridin) wurde durch lebende anionische Polymerisation nach Referenz [94] hergestellt. Die Strukturformel des Polymers SV ist in Abbildung 3.2 gezeigt. SV hat eine Molmasse von  $M_n = 78 \text{ kg/mol}$  und besteht aus je 50 Gew% Polystyrol (PS) und Poly(2-vinylpyridin). Die Gelpermeationschromatographie lieferte eine Polydispersität von  $M_w/M_n = 1,05$  [92].

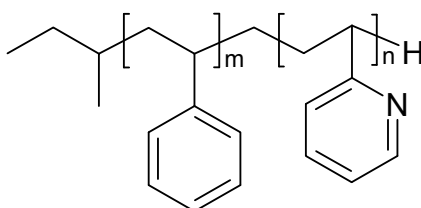


Abbildung 3.2: Strukturformel von Poly(styrol)-*b*-poly(2-vinylpyridin).

### 3.1.3 Polystyrol (PS) und Poly(2-vinylpyridin) (PVP)

Homopolymere wurden verwendet um das Quellverhalten von Polystyrol (PS) und Poly(2-vinylpyridin) (PVP) in Toluol zu untersuchen. Polystyrol wurde bei der Firma Fluka und Poly(2-vinylpyridin) bei der Firma Sigma-Aldrich gekauft. Der Polystyrol Standard für die Gelpermeationschromatographie hatte ein Molekulargewicht von  $M_{w,PS} = 974 \text{ kg/mol}$  und eine Polydispersität von  $M_w/M_n = 1,01$ . Der Poly(2-vinylpyridin) Standard für die Gelpermeationschromatographie hatte ein Molekulargewicht von  $M_{w,P2VP} = 791 \text{ kg/mol}$  und eine Polydispersität von  $M_w/M_n = 1,05$ .

## 3.2 Probenpräparation

### 3.2.1 Substratreinigung

Als Substrat wurde ein Bor-dotierter Siliziumwafer der Firma Crys Tec verwendet. Mittels eines Diamantmessers wurden aus diesem Stücke der Kantenlänge 1 - 1,5 cm gespalten und in ein Tetrahydrofuranbad (THF-Bad) eingelegt, um das Substrat von organischen Verunreinigungen zu befreien. Im zweiten Schritt wurden die Substrate mit einem Snowjet (Strom aus CO<sub>2</sub>-Kristallen) der Firma Applied Surface Technologies behandelt [95].

Die erste Reinigungsprozedur von Glassubstraten für die Elektrodenherstellung ist in Kapitel 3.3 aufgeführt. Die fertig hergestellten Elektroden, welche zur Ausrichtung von Blockcopolymerfilmen im elektrischen Feld verwendet wurden, sind im zweiten Reinigungsschritt analog der oben dargestellten Reinigungsmethode gereinigt worden.

### 3.2.2 Lackschleudern

Die Polymerfilme wurden durch Lackschleudern (engl.: spin coating) aus den entsprechenden Polymerlösungen erhalten [96-98]. Die Methode funktioniert indem ein Tropfen der Polymerlösung mittels einer Pipette auf das Substrat aufgebracht wird. Das Substrat selbst befindet sich auf einem drehbaren Steg des Spincoaters und wird durch einen Unterdruck festgehalten. Wird der Steg gedreht, breitet sich der Tropfen über das ganze Substrat aus, wobei die überschüssige Lösung an den Kanten des Substrates weggeschleudert wird. Beim Drehen verdampft das Lösungsmittel und es bleibt ein Polymerfilm mit einer homogenen Dicke zurück. Die Filmdicke kann durch Änderung der Polymerkonzentration in der Lösung und der Drehgeschwindigkeit des Spincoaters variiert werden.

Für die durchgeführten Experimente wurden Lösungen der Polymere SHM und SV verschiedener Konzentrationen in den Bereichen von 1-10 Gew% hergestellt. Es wurden 100 µl Polymerlösung auf das Substrat (Silizium oder Glas) aufgebracht und mit 2000 Umdrehungen pro Minute eine Minute lang lackgeschleudert.



### 3.2.3 Tempern im Lösungsmitteldampf

Nach der Schleuderbeschichtung sind die Polymerfilme mikrophasensepariert, aber die Mikrodomänen sind beliebig relativ zur Grenzfläche orientiert [99]. Somit sind die aus der Lösung geschleuderten Filme fern vom Gleichgewicht und müssen getempert werden. Eine geordnete Morphologie wird erhalten, wenn der Blockcopolymerfilm über die Glas temperatur aller einzelnen Blöcke aufgeheizt wird. Dadurch werden die Ketten beweglich und der Film kann seinen Gleichgewichtszustand einnehmen.

Eine weitere Methode um Kettenbeweglichkeit zu induzieren ist das Tempern im Lösungsmitteldampf (engl.: solvent annealing). Bei dieser Methode wird die so genannte Glaskonzentration, bei der längere Kettenabschnitte des Polymers beweglich sind, unterschritten. Es entstehen hoch konzentrierte Polymerlösungen, das Polymer quillt also stark im Lösungsmitteldampf auf. Somit können sich die Polymerketten auf größeren Längenskalen umordnen. In der Regel wird zum Tempern im Lösungsmitteldampf ein unselektives Lösemittel verwendet. Dadurch soll verhindert werden, dass beim Entfernen des Lösungsmittels ein Block vor dem anderen die Glaskonzentration überschreitet und das System in einem Nichtgleichgewichtszustand erstarrt. Dies hätte zur Folge, dass ein Block die Morphologie der Struktur vorgibt. Um die gebildete Morphologie einzufrieren wird der Lösemitteldampf aus dem Polymerfilm schnell entfernt. Dies erfolgt indem ein Stickstoff- oder Argonstrom über den Polymerfilm geblasen wird.

Der experimentelle Aufbau zum kontrollierten Tempern im Lösungsmitteldampf ist in Abbildung 3.3 gezeigt. Vor dem Probenraum befinden sich zwei Gasströme (Argon/ Stickstoff oder Luft), welche vor diesem gemischt werden. Ein Gasstrom wird durch eine Metallflasche mit Lösungsmittel geleitet, der andere Gasstrom fließt durch ein Metallrohr. Mittels zweier Gasflussregler kann der jeweilige Gasfluss eingestellt werden. Das Verhältnis zwischen den zwei Gasflüssen bestimmt den Dampfdruck in der Probenkammer und wird mit  $p/p_{sat}$  (partieller Dampfdruck) bezeichnet. Die ganze Anlage wird in einem Wasserbad temperiert, um eine konstante Temperatur sicherzustellen. Zum Entfernen des Lösungsmittels wird mit einem Überdruck von 0,3 bar Stickstoff bzw. Argon über die Probe geleitet.

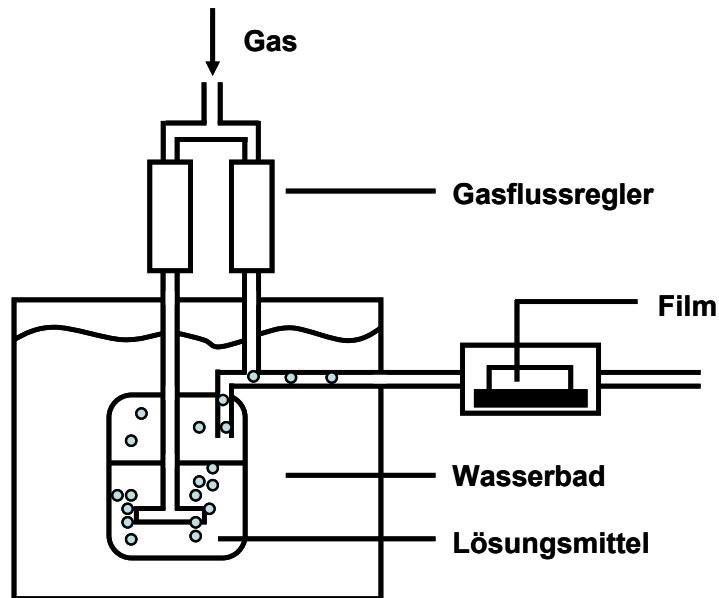


Abbildung 3.3: Schematischer Aufbau der Anlage zum Tempern im Lösungsmitteldampf.

Der partielle Dampfdruck wird durch die Temperaturen von Probe und Lösungsmittel vorgegeben. Der Zusammenhang ist durch die Gleichung von Clausius-Clapeyron gegeben [100](3.1):

$$\frac{p}{p_{sat}} = \exp\left(-\frac{\Delta H_{vap}(LM)}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_{LM}} - \frac{1}{T_{Probe}}\right)\right) \quad (3.1)$$

Hierbei bezeichnet  $p/p_{sat}$  den partiellen Dampfdruck, wobei  $p_{sat}$  der gesättigte Dampfdruck ist.  $\Delta H_{vap}$  ist die Verdampfungsenthalpie des Lösemittels,  $R$  die ideale Gaskonstante mit  $R=8,314 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)}$ ,  $T_{LM}$  die Temperatur des Lösungsmittels und  $T_{Probe}$  die Temperatur der Probe in der Probenkammer.

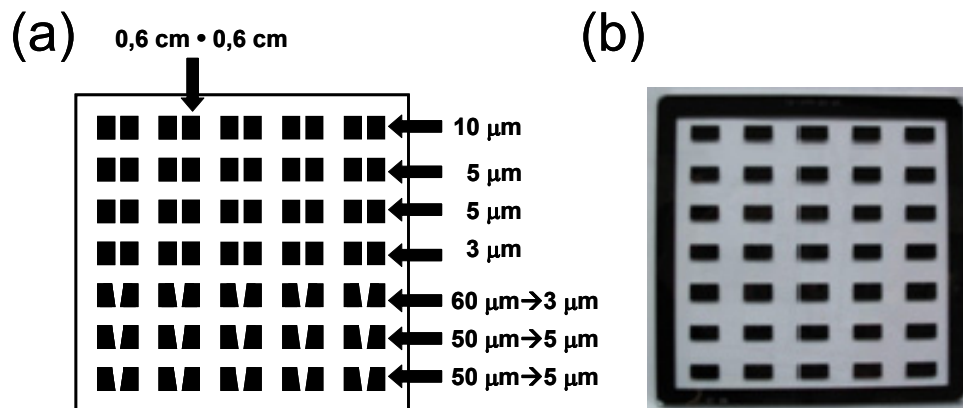
In dieser Arbeit wurde der Gasstrom mittels der Multi Gas Flow Controller 1259 CC der Firma MKS Instruments kontrolliert. Es wurde ein Gesamtfluss von  $56 \text{ cm}^3/\text{min}$

eingestellt. Bei den durchgeführten Experimenten wurde die Waschflasche mit Chloroform befüllt und 100 % des Argonstroms wurden durch die Waschflasche geleitet (siehe Kapitel über quasi in-situ Elektrisches Feld Experiment). Die Zeitdauer belief sich auf 7,5 h. Die Experimente wurden bei einer Thermostatterperatur von 18 °C bei einer Umgebungstemperatur von 21 °C durchgeführt. Es ist wichtig, dass die Umgebungstemperatur höher als die Thermostatterperatur ist, da sonst Kondensation auf der Probe (hier Polymerfilm) auftritt.

Für die Experimente des Polymers SV wurde ein Gesamtfluss von 30 cm<sup>3</sup>/min eingestellt. Die Waschflasche wurde entweder mit Chloroform oder Toluol befüllt und es wurde ein Stickstoffstrom von 90 % bzw. 100 % durch diese geleitet. Die Zeitdauer belief sich auf 20 h. Die Experimente wurden bei den gleichen Temperaturbedingungen wie oben beschrieben durchgeführt.

### 3.3 Elektrodenherstellung

Als Substrat wurden Glasplättchen verwendet die zuerst im Ultraschallbad für jeweils 10 min in Isopropanol und Aceton gereinigt wurden. Anschließend wurden die Glasplättchen für 10 min plasmageätzt. Der negative Fotolack (AZ 5214E der Firma Microchemicals) wurde, unter Gelblicht auf die Glasplättchen lackgeschleudert, mit einer resultierenden Lackdicke von 1 – 1,4 µm. Der darauf folgende Backschritt wurde für 45 sec bei 120 °C auf einer Heizplatte durchgeführt. Dieser Schritt bewirkt ein Ausdampfen des im Fotoresist noch vorhandenen Lösungsmittels. Die Belichtung des Fotolacks im Mask-Aligner im hard-contact-Modus wurde bei einer Belichtungszeit von 3 sec und einer Wellenlänge von 250 nm durch eine Quarzglasmaske durchgeführt. Die verschiedenen Strukturen aus Chrom auf der Quarzmaske sind in Abbildung 3.4 gezeigt.



**Abbildung 3.4:** Schematische Darstellung der verwendeten Maske mit den verschiedenen Strukturen, sowohl mit als auch ohne Gradienten (a). 50 µm → 5 µm und 60 µm → 3 µm bezeichnen die Abstände des linearen Gradienten von der größten zur kleinsten Distanz im Elektrodenspalt. In (b) ist das Foto einer mit Chrom strukturierten Maske zu sehen.

Nach diesem Schritt wurde der Fotoresist an den Stellen, an denen sich Strukturen auf der Maske befanden unlöslich und die übrigen Bereiche, an denen sich Quarzglas befand, verblieben löslich. Danach erfolgte der Umkehrbackschrift bei 130 °C für 1 min auf einer Heizplatte. Die löslichen Bereiche wurden in diesem Schritt vernetzt. Eine zweite Belichtung, die so genannte Flutbelichtung erfolgte ohne Maske und wurde bei einer Belichtungszeit von 30 sec durchgeführt. Alle unvernetzten Bereiche wurden löslich und konnten somit mit der Entwicklerlösung (AZ-Developer, MicroChemicals) entfernt werden. In einer Bedampfungsanlage wurden anschließend 5 nm Chrom und 50 nm Gold aufgedampft [101]. Der letzte Prozessschritt der Lift-off-Prozess bestand aus einem Waschen der Glasplättchen in Aceton. Eine schematische Darstellung des Fotolithographieprozesses ist in Abbildung 3.5 dargestellt.

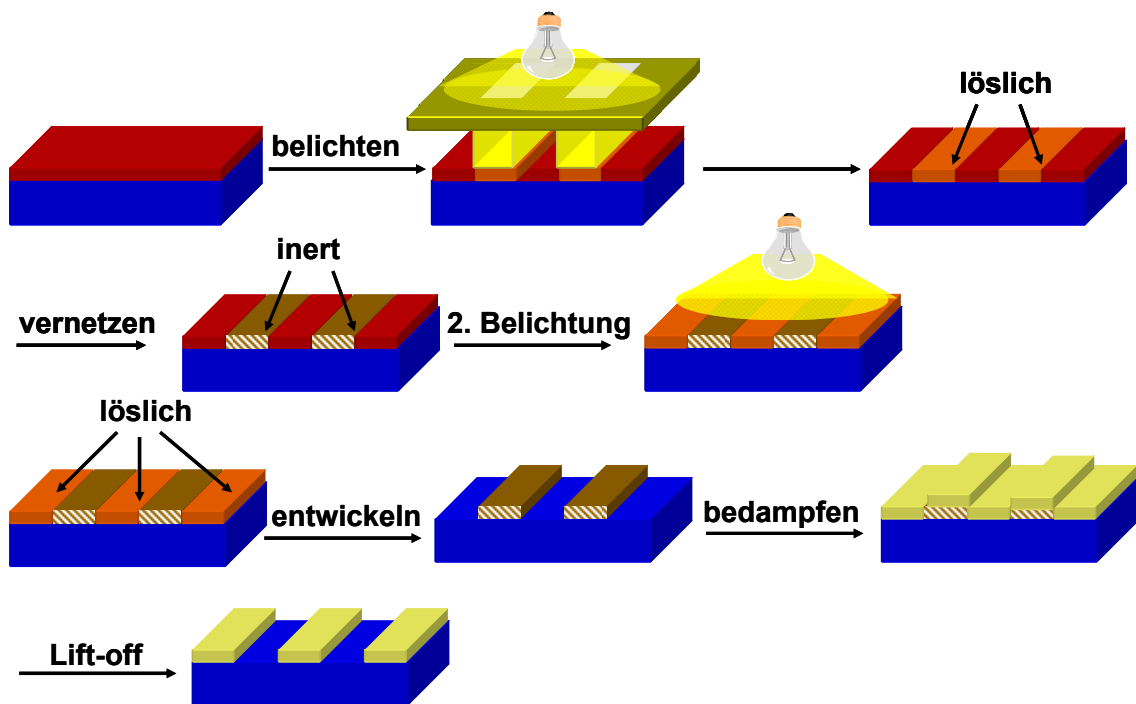


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung des Fotolithographieprozesses der Strukturierung mit einem negativen Fotoresist und anschließender Metallbedampfung. Der blaue Block im Bild stellt das Substrat dar und der rote den Fotolack.

Die Struktur nach dem Bedampfen und dem Lift-off-Prozess entspricht den lichtundurchlässigen Bereichen der Maske, d.h. den Strukturen aus Chrom. Die entstandenen Elektroden hatten jeweils eine Länge und Breite von 6 mm und einen Abstand von 10  $\mu\text{m}$ , 5  $\mu\text{m}$  und 3  $\mu\text{m}$  oder mit einem Gradienten von 3  $\mu\text{m}$  bis 60  $\mu\text{m}$  und 5  $\mu\text{m}$  bis 50  $\mu\text{m}$ . Die Elektrodendicke betrug 55 nm. Da die Elektrodenbreite von 6 mm viel größer als der Spaltabstand von 10  $\mu\text{m}$  ist, kann das elektrische Feld innerhalb der Elektrodenenebene als homogen angesehen werden.

## 3.4 Charakterisierungsmethoden

### 3.4.1 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Das Transmissionselektronenmikroskop ist ein analytisches Gerät zur Strukturaufklärung im Nanometerbereich. Die Prinzipien der Methode folgen denen der optischen Mikroskopie. Nach der Beziehung von de Broglie folgt für die Wellenlänge der Elektronen:

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (3.2)$$

$\lambda$  ist die Wellenlänge,  $h$  die Planksche Konstante,  $m$  die Masse und  $v$  die Geschwindigkeit der Elektronen. Das Auflösungsvermögen  $g$  eines Mikroskops hängt nach der Gleichung von Abbé (3.3) von der Wellenlänge  $\lambda$  der verwendeten Strahlung ab:

$$g = 0,61 \frac{\lambda}{n \sin \alpha} \quad (3.3)$$

Dabei ist  $n$  der Brechungsindex und  $\alpha$  die Apertur. Die Apertur ist definiert als der halbe Öffnungswinkel der Hauptvergrößerungsachse. Das Produkt  $n \sin \alpha$  heißt numerische Apertur und ist der maximale Lichtkegel, der ausgehend von einem Punkt der Probe noch von der Linse abgebildet werden kann. Nach Gleichung (3.3) ist das Auflösungsvermögen von der Wellenlänge  $\lambda$  abhängig und durch diese limitiert. Dies erklärt auch, dass die klassische optische Mikroskopie ( $\lambda \approx 500 - 1000 \text{ nm}$ ) für Strukturen im Nanometerbereich ungeeignet ist. Im Gegensatz dazu beträgt das Auflösungsvermögen eines Transmissionselektronenmikroskops ca.  $0,21 \text{ nm}$  [102] bei

einer Beschleunigungsspannung von 80 kV und einer de Broglie Wellenlänge von 4,3 pm. Wegen Linsenfehlern und Mehrfachstreuung der Elektronen ist die reale Auflösung schlechter. Nach der Faustregel von Cosslett kann sie nicht besser als ein Zehntel der Probendicke sein. Diese Methode eignet sich für die Untersuchung von Blockcopolymerstrukturen, die in der Größenordnung von 10 - 100 nm liegen.

### Aufbau

Ein Transmissionselektronenmikroskop kann in drei Bauelemente unterteilt werden, nämlich Beleuchtungs-, Linsen- und Abbildungssystem. Ein schematischer Querschnitt durch ein Transmissionselektronenmikroskop ist in Abbildung 3.6 gezeigt. Der in der Strahlungsquelle erzeugte Elektronenstrahl wird im Beleuchtungssystem gebündelt, durch die Probe geleitet und im Abbildungssystem vergrößert. Alle Bereiche stehen unter Hochvakuum. Das Beleuchtungssystem besteht aus einer Kathode aus Wolframdraht und einer Gitteranode. Neuere Geräte verwenden als Elektronenemitter einen erhitzten Einkristall aus Lanthanhexaborid ( $\text{LaB}_6$ ). Dieser erzeugt eine höhere Strahlintensität und bewirkt somit eine hellere Abbildung. Die Spannungsdifferenz zwischen Kathode und Anode ist die Spannung, die die Elektronen beschleunigt. Elektromagnetische Linsen, so genannte Polschuhlinsen, fokussieren den Elektronenstrahl durch die angelegte Spannung. Diese müssen zum Schutz vor Überhitzung mit Wasser gekühlt werden. In den Polschuhlinsen wirken stromdurchflossene Spulen als Elektromagnete. Die Spulen umgeben den Elektronenstrahl und erzeugen ein starkes Magnetfeld, in dem die Elektronen wie Licht durch eine Linse abgelenkt werden.

Die Bilderzeugung erfolgt durch elastische und inelastische Streuung an Atomen mit hoher Ordnungszahl in der Probe. Der üblicherweise verwendete Abbildungsmodus im Transmissionselektronenmikroskop ist der Hellfeldmodus. Es werden dabei die durch die Probe transmittierten Elektronen detektiert. Die gestreuten Elektronen werden durch die Aperturblende des Objektivs herausgefiltert. Der Bildkontrast kommt dadurch zustande, dass sich auf einer Probe Regionen unterschiedlicher Streukraft befinden. Stark streuende Regionen, Regionen großer Elektronendichte, erscheinen dunkel. Schwach streuende Regionen, Regionen niedriger Elektronendichte, erscheinen

hingegen hell. Das so erhaltene Bild wird auf einen mit Zink-Cadmiumsulfid beschichteten Bildschirm projiziert. Die Bildaufzeichnung erfolgt mit einer unter dem Elektronenmikroskop angebrachten Planfilmkamera. Neuere Geräte verwenden CCD-Chips für die digitale Bilderfassung.

In dieser Arbeit wurde ein Zeiss CEM 902 Transmissionselektronenmikroskop im Hellfeldmodus bei einer Beschleunigungsspannung von 80 kV verwendet.

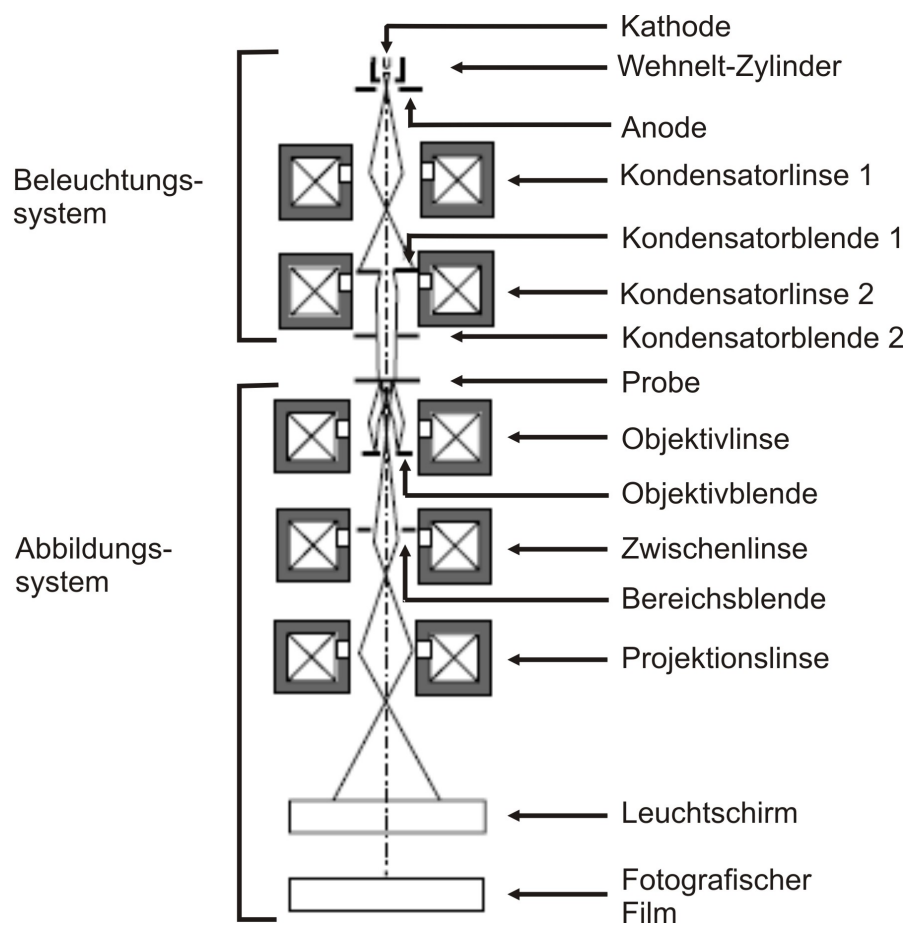


Abbildung 3.6: Schematischer Querschnitt durch ein Transmissionselektronenmikroskop.



**Präparation von Filmen für TEM-Messungen: Querschnitte (engl.: cross section)**

Für TEM-Aufnahmen muss der Elektronenstrahl die Probe passieren können. Deshalb müssen die Proben dünn sein (ca. 30 - 60 nm). Die im Lösungsmitteldampf getemperten Proben wurden zuerst mit einer 3 nm dicken Platinschicht bedampft, um die Querschnitte der Filme im TEM in den Dünnschnitten zu finden. Die ganze Probe wurde in Epoxidharz (EPO-TEK 301 der Firma Polytec) eingebettet und drei Tage bei Raumtemperatur ausgehärtet. Das Substrat (hier Silizium) wurde nach Eintauchen der ganzen eingebetteten Probe in flüssigen Stickstoff entfernt. Die in Epoxid eingebetteten Filme wurden mit einem Mikrotom Ultracut E der Firma Reichert-Jung mit einem Diatome Diamantmesser in einem Winkel von 35° geschnitten. Die ca. 50 nm dicken Raumtemperaturschnitte wurden auf Wasser flotiert und anschließend auf Goldnetzchen aufgetragen.

**Kontrastierung der Polymermikrophasen**

Unbehandelte Polymere zeigen nur wenig Elektronendichtekontrast zwischen den Polymerphasen aus unterschiedlichen Materialien. Um polymere Phasen mit Atomen hoher Ordnungszahl einzufärben, werden reaktive Substanzen eingesetzt, die z.B. über die Gasphase mit dem Präparat reagieren.

Das hier verwendete Polymer Poly(styrol)-*b*-poly(2-vinylpyridin) Zweiblockcopolymer wurde mit Rutheniumtetraoxid ( $\text{RuO}_4$ ) kontrastiert. Rutheniumtetraoxid ist ein starkes Oxidationsmittel, das mit aromatischen und olefinischen Doppelbindungen reagiert. Die Oxidation findet an aromatischen Ringen unter Ringöffnung statt. Dabei entsteht  $\text{RuO}_2$ , das sich kolloidal abgelagert (Abbildung 3.7). Die Selektivität von  $\text{RuO}_4$  hängt von der Dauer der Kontrastierung und von der Konzentration des  $\text{RuO}_4$  ab. Nach Giebeler lagert sich beim Polymer Poly(styrol)-*b*-poly(2-vinylpyridin)  $\text{RuO}_4$  bevorzugt an den aromatischen Ring von Poly(2-vinylpyridin) an und lässt im TEM die Poly(2-vinylpyridin) Mikrodomänen dunkel erscheinen [103].  $\text{RuO}_4$  lagert sich aber auch an die aromatischen Doppelbindungen von Polystyrol an und lässt im TEM die Mikrodomänen grau erscheinen.

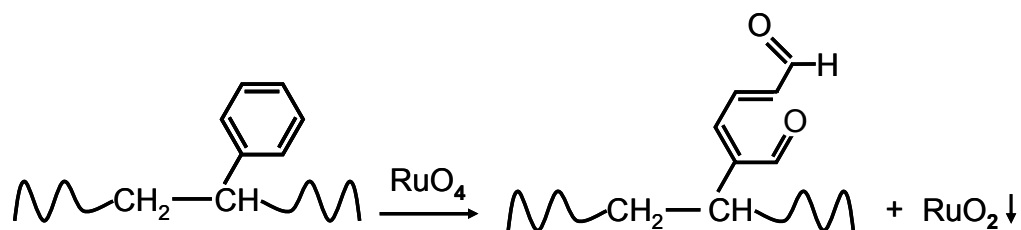


Abbildung 3.7: Reaktionsschema von  $\text{RuO}_4$  mit der Phenylgruppe des Polystyrols.

$\text{RuO}_4$ -Dampf wird durch die Reaktion von Rutheniumtrichlorid-Hydrat ( $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) und einer wässrigen Natriumhypochloritlösung ( $\text{NaOCl}$ ) erzeugt (Abbildung 3.8). Dabei wird ca. 1 ml einer 10 %igen  $\text{NaOCl}$ -Lösung (Aldrich) in einer kleinen Petrischale mit 13 mg festem  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich) versetzt. Die Petrischale wird zusammen mit den zu kontrastierenden Proben für ca. 15 min in einer mit Schliffdeckel verschlossenen Kristallisierschale belassen.

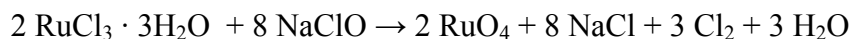
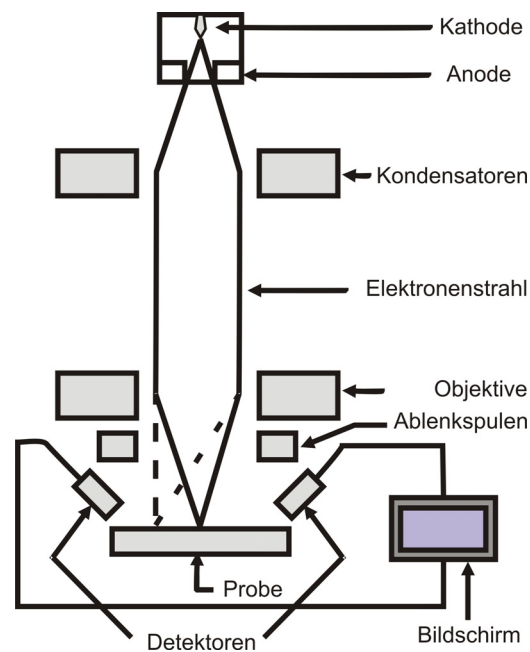


Abbildung 3.8: Reaktion von Rutheniumtrichlorid-Hydrat und Natriumhypochlorit zu Ruthenium-tetraoxid ( $\text{RuO}_4$ ).

### 3.4.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Morphologien von Blockcopolymerfilmen können mit einem Rasterelektronenmikroskop (engl.: scanning electron microscope, SEM) mit hoher lateraler Auflösung im nm-Bereich abgebildet werden. Ein schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops ist in Abbildung 3.9 gezeigt.



**Abbildung 3.9:** Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops.

Hierbei wird die Probenoberfläche im Hochvakuum, um Stöße der Elektronen mit Restgasmolekülen zu vermeiden, mit einem gebündelten Elektronenstrahl abgerastert. Der Elektronenstrahl wird mit einer thermischen Feldemissionskathode erzeugt und mittels einer Hochspannung zwischen Anode und Kathode beschleunigt. Magnetspulen lenken, bündeln und fokussieren den Elektronenstrahl. Trifft der Elektronenstrahl auf die Probenoberfläche, so entstehen Sekundär- oder Rückstreuelektronen. Die niederenergetischen Sekundärelektronen können aus einer Oberflächenschicht von 5 – 50 nm austreten, die höherenergetischen rückgestreuten Elektronen hingegen, bis zu Tiefen von mehreren  $\mu\text{m}$ . Die Anzahl der Sekundär- und Rückstreuelektronen ist

abhängig vom Probenmaterial und von der Beschleunigungsspannung. Um nur eine Abbildung der Oberfläche ohne zusätzliche Tiefeninformation zu erhalten, sollten daher niedrige Beschleunigungsspannungen ( $< 5$  kV) verwendet werden. Die entstehenden Sekundär- und Rückstreuelektronen werden mit einem Szintillationsdetektor erfasst, verstärkt und als Helligkeitsmodulation dargestellt.

Bei dem benutzten Rasterelektronenmikroskop handelt es sich um ein LEO 1530. Die Bilder wurden mit einem Arbeitsabstand von 2 mm bei einer Beschleunigungsspannung von 1,5 kV aufgenommen. Die laterale Auflösung des Gerätes ist ca. 1,2 nm bei 20 kV, 2,1 nm bei 1 kV und 5,0 nm bei 0,2 kV Beschleunigungsspannung [104].

### Kontrast

Der Materialkontrast entsteht durch unterschiedliche Rückstreukoeffizienten der Materialien. Elemente höherer Ordnungszahl haben eine höhere Rückstreuelektronenausbeute und somit auch eine höhere Ausbeute an Sekundärelektronen.

Ein Materialkontrast in Blockcopolymerstrukturen wird vor allem durch unterschiedliche Aufladung der Komponenten verursacht. Stärker aufgeladene Stellen der Probe erscheinen im Bild heller als schwächer aufgeladene Stellen. Der Materialkontrast ist von den Austrittsarbeiten der Elektronen aus der Polymerphase abhängig. Die Austrittsarbeiten der Elektronen wiederum sind abhängig von den Massendichten, Elektronendichten und Bindungsverhältnissen der Monomere.

Um den Kontrast zu verbessern wurde das hier verwendete Polymer Polystyrol-*b*-poly(2-hydroxyethylmethacrylat)-*b*-poly(methylmethacrylat) Triblock Terpolymer zehn Minuten mit RuO<sub>4</sub> kontrastiert. RuO<sub>4</sub> reagiert bevorzugt mit dem aromatischen Ring von Polystyrol und lässt dieses im REM hell erscheinen. Das RuO<sub>4</sub> geht keine Reaktion mit der Estergruppe von Poly(methylmethacrylat) ein [105], so dass diese Polymerphase dunkel erscheint.

### 3.4.3 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Das Funktionsprinzip des Rasterkraftmikroskops (engl.: atomic force microscope, AFM) besteht darin, dass eine Sondenspitze (engl.: tip) mit einer Probe auf geringe Distanz angenähert werden bzw. in Kontakt miteinander gebracht werden. In Abhängigkeit von den Materialeigenschaften und den Umgebungsbedingungen entstehen abstands-abhängige Kraftwechselwirkungen zwischen Sondenspitze und Probe. Die langreichweitigen und somit attraktiven Kräfte sind Van der Waals-Kräfte, elektrostatische und magnetische Kräfte, die in Abständen von einigen hundert Nanometern messbar sind. Im Bereich unterhalb 1 nm (Nahfeldbereich) bzw. im Kontakt überwiegen interatomare repulsive Kraftwechselwirkungen [106-108]. Diese Wechselwirkungen können näherungsweise durch das Lennard-Jones-Potenzial beschrieben werden:

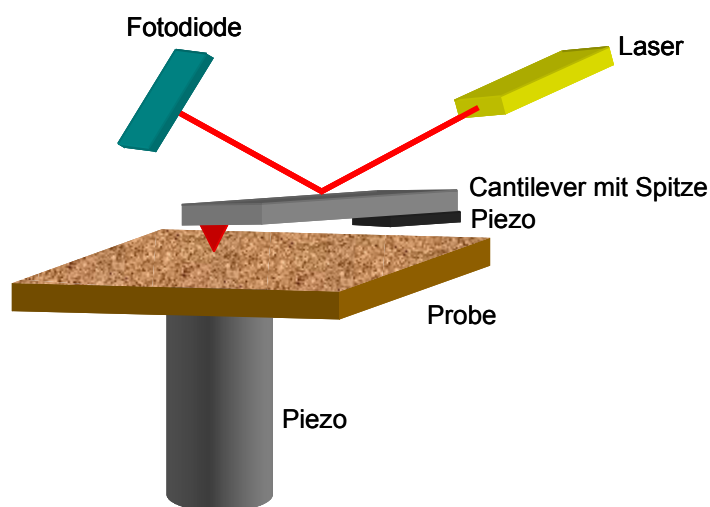
$$U(r) = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6} \quad (3.4)$$

A und B sind die Materialkonstanten von Spitze und Probe, r ist der Abstand zwischen Spitze und Probe. Die repulsiven Kräfte werden durch den ersten Term  $A/r^{12}$  beschrieben, während die attraktiven Kräfte durch den zweiten Term  $B/r^6$  beschrieben werden.

#### Funktionsweise und Messmodi

Die Sondenspitze befindet sich am freien Ende eines Federbalkens, dem so genannten Cantilever. Nähert sich die Spitze der Probenoberfläche, so wird der Cantilever aus seiner Ruhelage ausgelenkt. Der Grund hierfür sind die Kraftwechselwirkungen zwischen Spitze und Probenoberfläche. Die Auslenkung des Cantilevers stellt die eigentliche Messgröße dar. Die Spitze rastert mittels Piezoaktuatoren über die xy-Probenoberfläche. Die Bewegung erfolgt dabei zeilenweise, so dass in jedem Rasterpunkt ein entsprechendes Messsignal als Funktion der x,y-Koordinaten aufgenommen wird.

Die auf die Spitze wirksamen Kräfte äußern sich als Vertikal- und Lateralkräfte, die zur Auslenkung des Cantilevers führen. Erfolgt die Bewegung normal zur Cantileverachse, werden infolge der Lateralkraft  $F_x$  Quer- und Torsionsauslenkungen beobachtet, während bei Bewegungen parallel zur Cantileverachse durch die Lateralkraft  $F_y$  Auslenkungen in z-Richtung zu verzeichnen sind [109-112]. Aufgrund der mechanischen Überlagerung von Lateral-, Torsions- und Vertikalbewegung entspricht die tatsächliche Cantileverauslenkung einer Kombination der oben genannten Bewegungen [113]. Die Bestimmung der Cantileverauslenkung erfolgt nach dem Reflexionsprinzip (engl. ‚Optical Lever Deflection‘). Hier werden Vertikal- und Torsionsauslenkungen gleichzeitig gemessen. Unter der Voraussetzung, dass die Breite des Cantilevers viel größer ist als dessen Dicke, können Querauslenkungen ausgeschlossen werden. Somit wirken sich Lateralkräfte in x-Richtung in Torsionsauslenkungen aus [109, 113-115].



**Abbildung 3.10: Schematischer Aufbau eines Rasterkraftmikroskops.**

Die Messung der Cantileverauslenkung nach dem Reflexionsprinzip beruht darauf, dass der von einer Laserdiode erzeugte Strahl auf das freie Ende des Cantilevers gerichtet wird. Das Ende des Cantilevers dient als Reflexionsfläche. Erfolgt Krafteinwirkung auf

die Spitze, so wird der Cantilever ausgelenkt und der Laserstrahl abgelenkt. Der reflektierte Laserstrahl wird auf eine in vier Segmente unterteilte Fotodiode projiziert. Diese wandelt das auftreffende Licht in intensitätsabhängige Spannungswerte um, die in guter Näherung proportional zur Auslenkung des Cantilevers sind. Die Bildaufnahme erfolgt in unterschiedlichen Betriebsweisen: ‚Non-Contact-Mode‘, ‚Contact-Mode‘ und ‚Tapping-Mode‘ [108].

Im ‚Non-Contact-Mode‘ tastet das Rasterkraftmikroskop die Probenoberfläche in einem Abstand von einigen Nanometern bis zu einem Mikrometer berührungslos ab. Der Cantilever wird an seiner Resonanzfrequenz zum Schwingen angeregt. Nähert sich die Spitze der Probenoberfläche, so verändert sich die Kraft auf die Spitze. Dadurch verschiebt sich die Resonanzfrequenz und die Schwingungsamplitude des Cantilevers wird gedämpft. Die Schwingungsamplitude wird über einen Regelkreis auf einen Sollwert (engl.: setpoint), konstant gehalten und dient als Rückkopplungsparameter zur Messung der Topografie des Bildes. Der Sollwert ist nur etwas kleiner als die Anregungsamplitude mit der der Cantilever schwingt. Dadurch dass der Sollwert nahe der Anregungsamplitude ist, findet die Messung im Bereich anziehender Wechselwirkungen zwischen Probe und Spitze statt. Die Messung erfolgt bei Frequenzen, die höher als die Resonanzfrequenz sind. Im ‚Non-Contact-Mode‘ wird also nicht die Kraft sondern ein Kraftgradient registriert. Die Messung im ‚Non-Contact-Mode‘ eignet sich zur Messung kleiner Kräfte ( $10^{-9}$ - $10^{-12}$  N) und zur Untersuchung langreichweitiger Kraftwechselwirkungen. Vorteil der Methode ist, dass keine Belastung von Probe und Spitze stattfindet, und somit das Probenmaterial nicht beschädigt wird. So können biologische Objekte oder molekulare Schichten untersucht werden [116-118]. Ein Nachteil dieser Methode ist die geringe Auflösung.

Im ‚Contact-Mode‘ befindet sich die Spitze im direkten Kontakt mit der Probenoberfläche. Die Kontaktkräfte zwischen Spitze und Probe betragen typischerweise  $10^{-9}$  N. Nachteil des ‚Contact-Mode‘ ist, dass sowohl die Spitze als auch die Probe durch den Kontakt beschädigt werden können. Die Signalgewinnung erfolgt dadurch, dass entweder die Höhe zwischen Spitze und Probe mittels eines Regelkreises konstant gehalten wird (‚Constant-Height-Mode‘), oder dass die Kraft zwischen Spitze

und Probe konstant ist (,Constant-Force-Mode') [119]. Der zweite Fall entspricht einer konstanten Biegung des Cantilevers.

Zur Messung im ,Constant-Height-Mode' wird die Auslenkung des Cantilevers bei konstantem Abstand der Cantileverbasis zur Bezugsebene aufgezeichnet. Die Spitze wird nicht in Abhängigkeit vom Höhenprofil der Oberfläche nachgeführt, d.h. beim Abrastern der Probe verbiegt sich der Cantilever entsprechend der Oberflächenstruktur. Die Methode eignet sich für Messungen mit atomarer Ortsauflösung und für Oberflächen, die im Nanometerbereich sehr eben sind. Da keine Regelung senkrecht zur Probenoberfläche erfolgen muss, können bei dieser Methode hohe Messgeschwindigkeiten erreicht werden.

Im ,Constant-Force-Mode' wird die senkrechte Auslenkung des Cantilevers und folglich die Kraft zwischen Spitze und Probe konstant gehalten. Dazu wird in jedem Rasterpunkt die Auslenkung aufgezeichnet und als Messsignal einem Regelkreis zugeführt. Die Regelung erfolgt indem ein Piezoaktuator sich dehnt. Dadurch ändert sich die Senkrechtposition der Cantilerbasis relativ zur Bezugsebene. Die Längenausdehnung des Piezoactuators erfolgt so lange, bis ein vor der Messung eingestellter Sollwert für die Auslenkung erreicht wird. Bei konstanter Wechselwirkungskraft, wird das Oberflächenprofil der Probe abgebildet. Da Regelkreise nur eine endliche Geschwindigkeit aufweisen, ist diese Messmethode auf niedrige Rastergeschwindigkeiten begrenzt.

Der ,Tapping-Mode' ist eine Kombination aus ,Non-Contact' - und ,Contact-Mode'. Der steife Cantilever mit einer scharfen Spitze wird an oder nahe seiner Resonanzfrequenz zur Schwingung mit hoher Schwingungsamplitude (ca. 20 nm) angeregt. Die Spitze ist dann in jedem Schwingungszyklus einmal in Kontakt mit der Probenoberfläche. Die Schwingungsamplitude wird über einen Regelkreis auf einen Sollwert, der kleiner als die Anregungsamplitude mit der der Cantilever schwingt, konstant gehalten. Die Kontaktzeit ist sehr kurz, so dass die Probe nicht beschädigt wird. Außer der Topografie des Bildes, erhält man im ,Tapping-Mode' eine weitere Information, nämlich die Phasenverschiebung zwischen der Oszillation des freien und des wechselwirkenden Cantilevers. Durch die Wahl eines niedrigen Sollwertes findet die Messung im Bereich abstoßender Wechselwirkungen zwischen Probe und Spitze



statt. Erst im Bereich der abstoßenden Wechselwirkungen enthält das Phasensignal einen Materialkontrast. Dabei zeigt sich, dass nicht nur die Amplitude auf den vorgegebenen Sollwert gedämpft wird, sondern auch die Phase verschoben wird. Diese Verschiebung ist charakteristisch für das Material der Probe und dessen viskoelastische Eigenschaften. Magonov schlug für die Interpretation des Phasenkontrastes ein Modell vor, bei dem der Cantilever als harmonischer Oszillator betrachtet wird [120]:

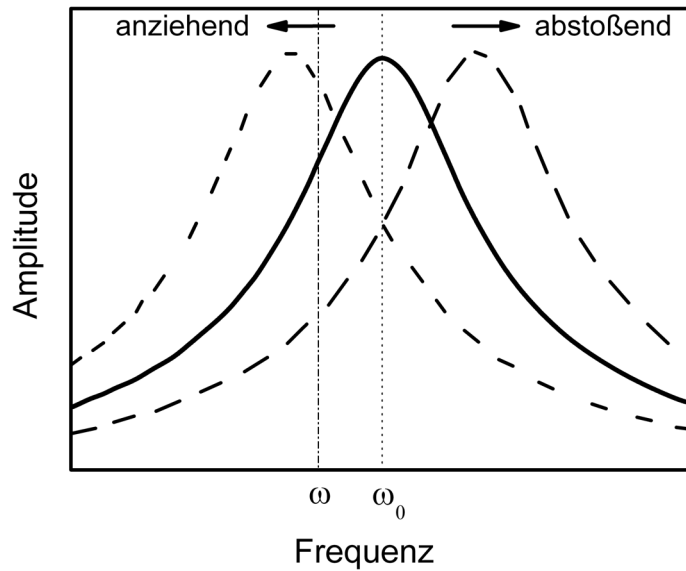
$$k = m\omega_0^2 \quad (3.5)$$

$k$  bezeichnet hier die Federkonstante,  $m$  die Masse und  $\omega_0$  die Resonanzfrequenz des frei schwingenden Cantilevers. Der Phasenwinkel  $\Phi$  der freien Cantileverschwingung kann als Funktion der Schwingungsfrequenz  $\omega$  dargestellt werden:

$$\Phi = \arctan\left(\frac{m\omega\omega_0}{Q(k - m\omega^2)}\right) \quad (3.6)$$

$Q$  ist hierbei der Qualitätsfaktor, welcher als Produkt aus der Resonanzfrequenz  $\omega_0$  und der Lebensdauer  $\tau$  der Schwingung definiert ist [121]. Er ist ein Maß für die Breite der Resonanzkurve.

An der Stelle  $\omega = \omega_0$ , d.h. bei Anregung bei der Resonanzfrequenz, ist die Schwingung des freien Balkenendes gegenüber dem anregenden Signal um  $90^\circ$  phasenverschoben ( $\Phi = 90^\circ; \pi/2$ ). Für  $\omega < \omega_0$  ergibt sich  $\Phi < 90^\circ$ , für  $\omega > \omega_0$  ist  $\Phi > 90^\circ$ . Im Falle repulsiver Wechselwirkungen zwischen Probe und Spitze, verschiebt sich  $\omega_0$  zu größeren Frequenzen, wohingegen attraktive Wechselwirkungen  $\omega_0$  zu kleineren Frequenzen verschieben (Abbildung 3.11).



**Abbildung 3.11:** Resonanzkurve für einen harmonischen Oszillator (durchgehende Linie) unter Einfluss von anziehenden und abstoßenden Kräften (gestrichelte Linie). Elastische Wechselwirkungen zwischen Probe und Spitze erniedrigen die Resonanzfrequenz  $\omega_0$  im Fall anziehender Wechselwirkungen und erhöhen diese im Fall abstoßender Wechselwirkungen. Die verschobene Frequenz ist  $\omega$  [122].

Nähert sich die Spitze der Probe, so ändert sich durch Wechselwirkungen die Federkonstante  $k$  des Cantilevers zu:

$$k_{eff} = k + \sigma \quad (3.7)$$

wobei  $\sigma$  die Summe aller Ableitungen sämtlicher Wechselwirkungskräfte  $F$  bei einem relativen Abstand  $z$  zwischen Spitze und Probe ist.

$$\sigma = \sum_i \frac{\partial F_i}{\partial z} \quad (3.8)$$

Einsetzen von Gleichung (3.7) in Gleichung (3.6) ergibt einen Phasenwinkel  $\Phi_{ww}$ , bei Berücksichtigung der Wechselwirkungskräfte zwischen Spitze und Probe von:

$$\Phi_{ww} = \arctan\left(\frac{m\omega\omega_0}{Q(k + \sigma - m\omega^2)}\right) \quad (3.9)$$

An der Stelle  $\omega_0$  ergibt sich:

$$\Phi_{ww}(\omega_0) = \arctan\left(\frac{k}{Q\sigma}\right) \quad (3.10)$$

Die Phasenverschiebung  $\Delta\Phi(\omega_0)$  zwischen dem freien und dem wechselwirkenden Cantilever bei der Resonanzfrequenz  $\omega_0$  ist folglich:

$$\Delta\Phi(\omega_0) = \Phi(\omega_0) - \Phi_{ww}(\omega_0) = \frac{\pi}{2} - \arctan\left(\frac{k}{Q\sigma}\right) \approx \frac{Q\sigma}{k} \quad (3.11)$$

Das Vorzeichen der Phasenverschiebung  $\Delta\Phi(\omega_0)$  hängt von den abgeleiteten Kräften  $\sigma$  ab. Die Phasenverschiebung ist positiv für negative Werte von  $\sigma$  (repulsive Kräfte zwischen Spitze und Probe), und negativ für positive Werte von  $\sigma$  (attraktive Kräfte zwischen Spitze und Probe) [120].

Die Größe und Dauer der repulsiven Wechselwirkungen hängen von der Oberflächensteifigkeit  $S$  der Probe und des Cantilevers ab [116]. Die Spitze wird als eine Kugel mit dem Radius  $a$  angenommen, die mit einer glatten Oberfläche wechselwirkt. Die Kugel dringt unter einer Kraft  $F$  in die Oberfläche ein. Die Eindringtiefe wird mit  $d$  bezeichnet und die Kontaktfläche zwischen Kugel und Oberfläche ist  $A_K$ . Die Oberflächensteifigkeit  $S$  wird ausgedrückt als:

$$S = \frac{\partial F}{\partial d} = \varepsilon a E^* \quad (3.12)$$

Dabei ist  $\varepsilon$  eine Konstante zwischen 1,9 und 2,4 [123] und  $E^*$  ist der effektive Young'sche Elastizitätsmodul.

Im ‚Tapping-Mode‘ kontaktiert die Spitze die Probe nur kurzzeitig bei jedem Oszillationszyklus, so dass mit den zeitlich gemittelten Werten für  $\langle S \rangle$  und  $\langle a \rangle$  gearbeitet werden muss. Im abstoßendem Bereich ergibt sich:

$$\sigma = \langle S \rangle = \varepsilon a E^* \quad (3.13)$$

$$\Delta\Phi(\omega_0) \approx \langle S \rangle \left( \frac{Q}{k} \right) = \varepsilon \langle a \rangle E^* \left( \frac{Q}{k} \right) \quad (3.14)$$

Das Quotientenverhältnis  $r$  von Schwingungsamplitude  $A_{sp}$  zur Anregungsamplitude  $A_0$  beeinflusst die Art der Kontrastierung.

Bei moderatem Tapping ( $0,4 < r < 0,9$ ) wird die Phasenverschiebung  $\Delta\Phi(\omega_0)$  durch den effektiven Young'schen Elastizitätsmodul  $E^*$  dominiert. Da  $E^*$  für härtere Materialien größer ist als für weichere Materialien, ist somit auch die Phasenverschiebung  $\Delta\Phi(\omega_0)$  auf härteren Materialien größer. Bei hartem Tapping ( $r < 0,4$ ) wird für das weichere Material die Kontaktfläche zwischen Spitze und Probe größer. Somit zeigt das weichere Material eine größere Phasenverschiebung. Für  $r \approx 0,4$  wird eine Inversion der Phasenkontraste beobachtet. Bei sehr weichem Tapping ( $r > 0,9$ ) ist der Kontakt zwischen Spitze und Probe minimal, d.h. hier beginnt der attraktive Wechselwirkungsbereich.  $\sigma$  ist negativ und wird durch den Wasserfilm auf dem Material dominiert. Ein Phasenkontrast entsteht dann durch Unterschiede in der Hydrophilie und nicht mehr durch Unterschiede in der Viskoelastizität.

Die Polymerfilme wurden mit zwei verschiedenen Rasterkraftmikroskopen untersucht: dem Dimension 3100 und dem Metrology der Firma Veeco Instruments Inc.. Das Metrologiesystem verwendet einen Hardware-linearisierten Piezoscanner in z-Richtung, welcher die exakte Messung von lateralen Größen und Höhen erlaubt. Das Dimensionsystem besitzt die Linearisierung in z-Richtung nicht. Die Messungen wurden im ‚Tapping-Mode‘ durchgeführt. Es wurden  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Spitzen OMCL-AC160TS-W2 der Firma Olympus benutzt (Federkonstante  $k = 40 \text{ N/m}$ , Resonanzfrequenz  $\omega \approx 200 - 300 \text{ kHz}$ ). Alle Messungen wurden bei einer freien Amplitude  $A_0$  von  $30 - 50 \text{ nm}$  bei einem relativen Sollwert  $r$  von  $0,8 - 0,9$  durchgeführt.

Zur Filmdickenbestimmung mittels Rasterkraftmikroskopie wurde mit einer Kanüle ein Kratzer durch den Polymerfilm gezogen. Somit konnte eine relative Höhe zwischen Polymerfilm und Substrat ermittelt werden.

An allen gemessenen Bildern wurden Glättungs- und Planefit- Routinen, welche in der Software des Rasterkraftmikroskops implementiert sind, durchgeführt.

#### 3.4.4 Ellipsometrie

Die Ellipsometrie ist eine Messmethode zur Bestimmung von Schichtdicken und Brechungsindizes von Filmen. Bei der Ellipsometrie wird die zu untersuchende Probe mit zirkular polarisiertem Licht bestrahlt und die Polarisation des reflektierten Lichtes analysiert. Durch Reflexion an einer Grenzfläche entsteht aus zirkular polarisiertem Licht elliptisch polarisiertes Licht, mit einer Änderung in der Phasenverschiebung zwischen der senkrechten (S) und der parallelen (P) Komponente.

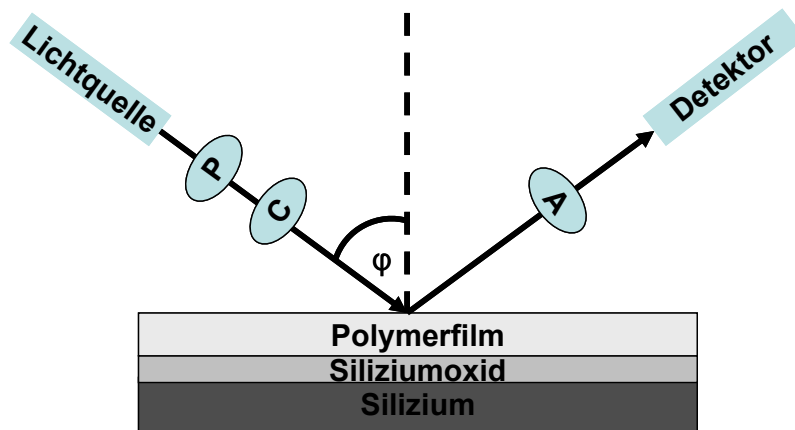


Abbildung 3.12: Schematischer Aufbau eines Ellipsometers. P ist der Polarisator, C der Collimator,  $\varphi$  der Ellipsometerwinkel und A der Analysator, der die geänderte Polarisation detektiert.

Als Resultat der Messung werden zwei Ellipsometerwinkel  $\Delta$  und  $\Psi$  geliefert.  $\Psi$  ist eine Funktion der Reflektivitäten  $r_p$  und  $r_s$  von parallel (P) und senkrecht (S) polarisiertem Licht mit

$$\tan(\Psi) = \frac{r_p}{r_s} \quad (3.15)$$

während  $\Delta$  über die Phasenänderung  $\Delta\varphi_p$  und  $\Delta\varphi_s$  wie folgt zusammenhängt:

$$\Delta = \Delta\varphi_p - \Delta\varphi_s \quad (3.16)$$

Mit dem hier verwendeten spektroskopischen Ellipsometer (SENTECH SE 850) wurden beide Winkel in einem Spektralbereich von 400 - 800 nm gemessen. Details zum Instrument sind in Referenz [124] angegeben.

Um physikalische Größen wie Schichtdicke  $d$  und Brechungsindex  $n$  aus  $\Psi$  und  $\Delta$  zu erhalten, muss zur Auswertung ein Schichtmodell für das zu untersuchende System herangezogen werden. Für jede Schicht wird ein Modell für die Wellenlängenabhängigkeit des Brechungsindex und des Absorptionsindex vorgegeben. Als Modell zur Anpassung wurde die zum Gerät mitgelieferte Auswertesoftware „Spectra Ray, Advanced Fit“ der Firma Sentech verwendet, welche die Fresnel-Gleichungen für  $r_p$  und  $r_s$  für alle Wellenlängen löst. Dies erfolgt mittels Anpassung des Modells durch iterative Minimierung des kleinsten Fehlerquadrats an die Daten.

Die hier untersuchten Proben sind wie folgt aufgebaut: Das reflektierende Substrat ist reines Silizium, mit einer anschließenden natürlichen Siliziumoxidschicht. Darüber liegt der transparente Polymerfilm mit der Dicke  $d_p$  und dem Brechungsindex  $n$ . Bei der Bestimmung der Filmdicke wird zuerst die Siliziumoxidschicht eines Siliziumwafers zwischen Luft und Silizium vermessen ( $d_{\text{SiO}_2} \sim 2 \text{ nm}$ ) und mit einem entsprechenden Modell für Silizium, Siliziumoxid und Luft angepasst. Danach wird die Schichtdicke des Polymerfilmes auf dem Siliziumsubstrat vermessen. Das Modell, mit dem die gemessenen Werte von  $\Psi$  und  $\Delta$  angepasst wurden, ist das so genannte „Cauchy-Modell“ welches für polymere Schichten verwendet wird. Der Brechungsindex des Polymers wird in einem Potenzreihenansatz als Funktion der Wellenlänge angenähert:

$$n(\lambda) = n_0 + n_1 \frac{100}{(\lambda / \text{nm})^2} + n_2 \frac{10^7}{(\lambda / \text{nm})^4} \quad (3.17)$$

Die Absorption der Polymerschicht ist vernachlässigbar und wird auf Null gesetzt. Die verbliebenen Anpassungsparameter sind die Dicke des Polymers  $d_p$  und die Brechungsindexkoeffizienten  $n_0$ ,  $n_1$  und  $n_2$ . Diese wurden wie oben beschrieben an die gemessenen Werte von  $\Psi$  und  $\Delta$  angepasst.

### 3.4.5 Röntgenkleinwinkelstreuung unter streifendem Einfall (GISAXS)

Die Streuung unter streifendem Einfall (engl: Grazing Incidence Small Angle X-Ray Scattering, GISAXS) stellt ein Streuexperiment in Reflexionsgeometrie dar [125, 126]. Allgemein sind Messungen unter ‚streifendem Einfall‘ sehr sensitiv auf Oberflächeneffekte und eignen sich zur Untersuchung dünner Schichtsysteme, insbesondere zur Untersuchung dünner Blockcopolymerfilme [127, 128]. Der Strahlengang ist schematisch in Abbildung 3.13 dargestellt. Die Probenoberfläche befindet sich in der  $xy$ -Ebene des Koordinatensystems. Ihre mittlere Lage liegt bei  $z = 0$ . Bei der Röntgenkleinwinkelstreuung unter streifendem Einfall wird die Probe mit monochromatischem Röntgenlicht, welches entlang der  $x$ -Achse ausgerichtet ist, unter einem sehr kleinen Einfallswinkel  $\alpha_i < 2^\circ$  relativ zur Probenoberfläche bestrahlt. Ein in  $yz$ -Ebene liegender Detektor nimmt die Streuintensität der Streustrahlen bei vertikalen Austrittswinkeln  $\alpha_f$  und bei horizontalen Ausfallswinkeln  $\theta_f$  auf. Die gestreute Strahlung wird im  $2\theta$ -Bereich winkelabhängig detektiert.

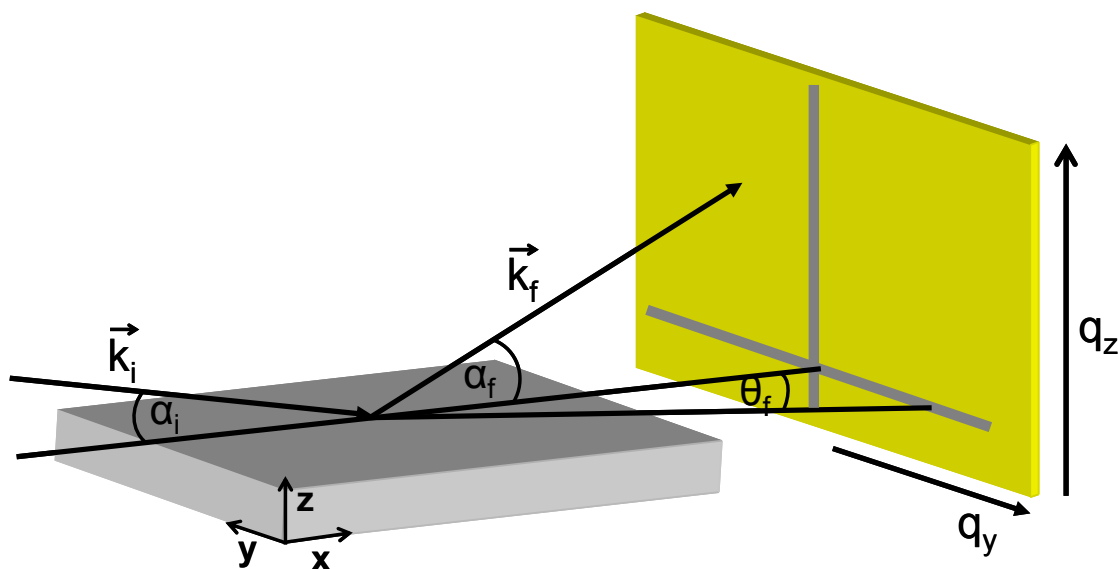


Abbildung 3.13: Schematische Darstellung der Röntgenkleinwinkelstreuung unter streifendem Einfall.



Die Röntgenkleinwinkelstreuung unter streifendem Einfall ist eine Kombination aus zwei Techniken. Sie kombiniert Streuung unter streifendem Einfall (engl.: Grazing Incidence Diffraction, GID), welche eine Reflexionsgeometrie nutzt, und Röntgenkleinwinkelstreuung (engl.: Small Angle X-ray Scattering, SAXS) zur Strukturuntersuchung in Transmissionsgeometrie [129].

Streuprozesse sind gekennzeichnet durch eine Impulsänderung, die innerhalb der Streutheorie durch den Streuvektor  $\vec{q}$  charakterisiert ist [130].

$$\vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_f = k_0 \begin{pmatrix} \cos 2\theta \cos \alpha_f - \cos \alpha_i \\ \sin 2\theta \cos \alpha_f \\ \sin \alpha_f + \sin \alpha_i \end{pmatrix} \quad (3.18)$$

$\vec{k}_i$  und  $\vec{k}_f$  sind die Wellenvektoren der einlaufenden und der gestreuten Welle,  $\alpha_i$  bezeichnet den Einfallswinkel,  $\alpha_f$  den vertikalen Austrittswinkel und  $\theta_f$  den horizontalen Ausfallswinkel.

Trifft eine elektromagnetische Welle (hier der Röntgenstrahl) aus dem Vakuum oder wie hier im Experiment aus der Luft auf ein Medium (hier Probe) mit dem Brechungsindex  $n$ , so wird diese teilweise reflektiert und teilweise gebrochen. Wird die Intensität der reflektierten Welle unter  $\alpha_i = \alpha_f$  (Einfallswinkel des einfallenden Strahles ist gleich dem Ausfallswinkel des reflektierten Strahles) detektiert, so spricht man von spekulärer Streuung oder Reflektometrie [131]. Werden Photonen unter einem Ausfallswinkel  $\alpha_i \neq \alpha_f$  nachgewiesen, so spricht man von diffuser Streuung [131].

Die Reflektivität eines Materials enthält nur Informationen über die Elektronendichteverteilung senkrecht zur Probenoberfläche. Trifft ein Röntgenstrahl auf eine raue Oberfläche auf, wie es in der Praxis der Fall ist, so verursachen laterale Inhomogenitäten der Probe, diffuse Streuung. Aus diffuser Streuung können Informationen über die Rauigkeit der Probe, laterale Korrelationen, Größe und Aussehen von Strukturen ermittelt werden [132-134]. Die Informationen sind von

Interesse um die Verknüpfung zwischen Morphologie und physikalischen und chemischen Eigenschaften herzustellen und damit ein besseres Verständnis vom untersuchten System zu bekommen. Bei der Methode der Streuung unter streifendem Einfall werden beide Methoden verknüpft.

Im Falle harter Röntgenstrahlung, d.h. bei Photonen-Energien im keV-Bereich kann der Brechungsindex  $n$  des Mediums geschrieben werden als [135]:

$$n = 1 - \delta + i\beta \quad (3.19)$$

Der Brechungsindex besteht aus einem Dispersionsanteil  $\delta$  und einem Absorptionsanteil  $\beta$ :

$$\delta = \frac{\lambda^2}{2\pi} r_e \rho \sum_{j=1}^N \frac{f_j^0 + f_j'(E)}{Z} \quad (3.20)$$

$$\beta = \frac{\lambda^2}{2\pi} r_e \rho \sum_{j=1}^N \frac{f_j''(E)}{Z} = \frac{\lambda}{4\pi} \mu \quad (3.21)$$

Wobei  $r_e = e^2 / (4\pi\epsilon_0 mc^2)$  den klassischen Elektronenradius,  $Z = \sum_j Z_j$  die Gesamtzahl der Elektronen,  $\rho$  die Elektronendichte und  $\mu$  den linearen Absorptionskoeffizienten bezeichnen. Die Größen  $f_j^0$  sind abhängig vom Wellenvektorübertrag  $\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$  (mit den Wellenvektoren der einlaufenden und der gestreuten Welle  $\vec{k}_i$  und  $\vec{k}_f$ ). Für kleine Winkel kann diese Abhängigkeit vernachlässigt werden und es gilt  $f_j^0 \approx Z_j$ . Für ein homogenes Medium vereinfacht sich Formel (3.19) zu:

$$n = 1 - \frac{\lambda^2}{2\pi} r_e \rho + i \frac{\lambda}{4\pi} \mu \quad (3.22)$$

Die Dispersion  $\delta$  ist bei Röntgenstrahlung positiv und hat typische Werte von  $\delta \sim 10^{-6}$  [136]. Der Realteil des Brechungsindex ist demnach etwas kleiner als 1. Somit gibt es einen kritischen Winkel  $\alpha_c$ , unterhalb dessen externe Totalreflexion auftritt. Die Absorption ist bei den meisten Materialien ein bis zwei Größenordnungen kleiner als  $\delta$ , und kann in guter Näherung zu Null gesetzt werden.

Aus dem Brechungsgesetz nach Snell-Descartes ergibt sich

$$\cos \alpha_i = n \cos \alpha_t \quad (3.23)$$

Mit  $n = 1 - \delta$  ergibt sich für kleine Winkel näherungsweise [137]:

$$\alpha_c \approx \sqrt{2\delta} = \lambda \sqrt{\frac{r_e \rho_e}{\pi}} \quad (3.24)$$

Es können drei Fälle unterschieden werden:

Im ersten ist  $\alpha_i < \alpha_c$ . In diesem Winkelbereich ist die Intensität des transmittierten Strahles sehr schwach und somit vernachlässigbar. Die Intensität des reflektierten Strahles ist stark. Der Röntgenstrahl dringt nur wenige Nanometer in die Probe ein. Die Eindringtiefe des Strahles kann durch Wahl des Winkels kontrolliert werden. Die Eindringtiefe  $\Lambda$  bei der die Intensität des transmittierten Strahles auf  $1/e$  abgeklungen ist, wird näherungsweise definiert als [138]:

$$\Lambda \approx \frac{\lambda}{4\pi\alpha_c} \quad (3.25)$$

Die Messung unter Winkeln mit  $\alpha_i < \alpha_c$  wird z.B. verwendet wenn Nanopartikel in einer Polymermatrix eingebettet sind [139].

Für  $\alpha_i = \alpha_c$  und  $\alpha_t = 0$  breitet sich die gebrochene Welle quasi-parallel zur Oberfläche aus. Die Intensität des Signals wird im Vergleich zur Intensität des Signals des einfallenden Strahls erhöht [140]. Diese Intensitätserhöhung, wird ‚Yoneda-Peak‘ oder ‚Vineyard-Erhöhung‘ genannt [141]. Im Fall der Totalreflexion dringt der Röntgenstrahl nur wenige Nanometer weit in das Material ein.

Für  $\alpha_i > \alpha_c$  durchdringt der gestreute Strahl die Probe. In diesem Fall ist der transmittierte Strahl stark und der reflektierte Strahl wird mit zunehmendem Einfallswinkel schwächer. Um die innere Struktur von Proben zu untersuchen, sollte der Einfallswinkel so gewählt werden, dass er über dem kritischen Winkel liegt. In diesem Fall können Informationen im gesamten Dickenbereich gewonnen werden [133, 134].

Der gebrochene oder transmittierte Röntgenstrahl propagiert durch das Medium und wechselwirkt mit der Elektronenhülle der Atome. Wegen der Ordnung der Mikrodomänen kommt es zu Interferenzen, welche ein charakteristisches Streudiagramm erzeugen. So können Rückschlüsse auf die Struktur der Probe gezogen werden. Dies ist mit der Methode der Röntgenkleinwinkelstreuung gleichzusetzen.

Wird das zweidimensionale Bild  $\theta_f$ - $\alpha_f$  in den reziproken Raum transferiert, so wird eine  $q_y$ - $q_z$  Karte des Streuvektors  $\vec{q}$  erhalten. Durch geeignete Schnitte des reziproken Raumes ist es möglich die einzelnen Komponenten voneinander zu separieren. Normalerweise sind zwei Schnittarten nützlich: horizontale Schnitte bei konstantem  $q_z$  und vertikale Schnitte bei konstantem  $q_y$ . Erstere Schnitte sind analog zu den Kurven, die aus SAXS-Messungen erhalten werden, und geben deshalb Informationen über die Struktur (Polymere: Lamellen, Zylinder...) und die Abstände. Zweiterer Schnitt ist der Methode ‚Streuung unter streifendem Einfall‘ (engl.: Grazing Incidence Diffraction,

GID) gleichzusetzen und gibt Auskunft über Filmdicke und Filmrauhigkeit (siehe oben). Weiter sind der spekulär reflektierte Strahl und der ‚Yoneda-Peak‘ sichtbar.

Zur Auswertung der diffusen Streuung in den GISAXS-Daten können zwei verschiedene Modelle verwendet werden: die ‚Bornsche Näherung‘ (engl.: Born approximation, BA) [142] und die ‚Distorted Wave Born Approximation‘ (DWBA) [131, 135, 143]. Ersteres Modell wird in der klassischen Streutheorie für Streuung in Transmissionsgeometrie verwendet, z.B. Röntgenkleinwinkelstreuung und berücksichtigt nur Einfachstreuprozesse. Das zweite Modell ist eine Erweiterung des ersten Modells und beschreibt zusätzlich die Beugung an einer glatten Oberfläche exakt. Mit dem Modell DWBA können die so genannten ‚Yoneda-Peaks‘ erklärt werden.

Für die Intensität der gestreuten Strahlung gilt [144]:

$$I(\vec{q}) = \langle |F|^2 \rangle S(q_{\parallel}) \quad (3.26)$$

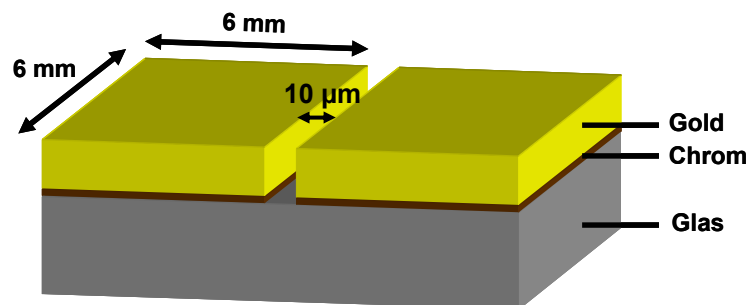
$F$  ist der Formfaktor und  $S(q_{\parallel})$  ist die Streufunktion. Die Streufunktion beschreibt die räumliche Anordnung der Streuzentren auf dem Substrat und somit die lateralen Korrelationen (Elektronendichteverteilung). Der Formfaktor  $F$  beschreibt den Beitrag, der durch die physikalische Gestalt der Streuzentren verursacht wird.

Röntgenkleinwinkelstreuexperimente unter streifendem Einfall wurden an der ID10B an der European Synchrotron Radiation Facility (ESRF, Grenoble) durchgeführt. Die Proben wurden mit monochromatischem Röntgenlicht der Wellenlänge 0,564 Å bestrahlt. Der Einfallswinkel der Strahlung wurde so gewählt, dass er über dem kritischen Winkel des Filmes lag, aber unter dem kritischen Winkel des Siliziumsubstrates. Weiterhin wird somit die Absorption des Substrates minimiert und das Streuvolumen vergrößert. Die Streuintensitäten wurden mit einer 2D-CCD Kamera mit einer Auflösung von 1024 x 1024 Pixeln aufgezeichnet. Um die starke Streuintensität bei  $q_y=0$ , die vom reflektierten Strahl und vom ‚Yoneda-Peak‘ herrührt zu unterdrücken, wurde eine Aluminiumabsorberfolie (engl.: Beamstop) vor den Detektor befestigt.



## 4 Simulation des Feldlinienverlaufes

In der vorliegenden Arbeit wurden lamellare Blockcopolymerfilme durch ein elektrisches Feld orientiert. Die Filme wurden auf Elektroden lackgeschleudert, welche eine planare Geometrie gemäß Abbildung 4.1 aufwiesen. Die Elektroden besaßen jeweils die Abmessungen 6 mm mal 6 mm und eine Schichtdicke von 55 nm, bestehend aus 5 nm Chrom (Haftvermittler zwischen Glas und Gold) und 50 nm Gold. Der Spaltabstand betrug 10  $\mu\text{m}$ . Die Elektroden wurden auf ein 1 mm dickes Trägermaterial aus Glas aufgebracht.



**Abbildung 4.1:** Schematische Darstellung der Elektroden auf einem Glassubstrat. Die Dicke der Gold- und Chromschicht (50 nm + 5 nm) sind nicht maßstabsgetreu.

Um eine Vorstellung vom Verlauf der elektrischen Feldlinien und der Stärke des elektrischen Feldes zu erhalten, wurden diese für obige Geometrie auf der Basis der Finite-Elemente-Methode mit dem Programm ANSYS simuliert. Für die Simulation wurden die Fälle der Elektroden ohne Dielektrikum, d.h. in Luft, und mit Dielektrikum für den speziellen Fall des Polymers SHM bzw. SV in Luft betrachtet. Die Simulation sollte in erster Linie die Stärke der Vertikalkomponente des angelegten elektrischen Feldes liefern. Nach den theoretischen Berechnungen von Tsori ist es möglich mit Hilfe

der Vertikalkomponente des elektrischen Feldvektors liegende Blockcopolymerfilme mit einer Dicke von ca. 1  $\mu\text{m}$  aufzustellen [145]. Wirkt eine senkrechte elektrische Feldkomponente auf die ‚liegenden‘ Strukturen eines Polymerfilmes so ist es theoretisch möglich mit Hilfe dieser Komponente z.B. Zylinder oder Lamellen senkrecht zum Substrat auszurichten. Um Tsoris Theorie experimentell zu verwirklichen müssen mehrere Faktoren berücksichtigt werden. Einerseits muss eine passende Filmdicke gefunden werden. Da die elektrische Feldstärke mit dem Abstand abnimmt, sollte der Polymerfilm nicht zu dick sein. Auf der anderen Seite muss jedoch beachtet werden, dass die Wechselwirkung zwischen Substrat und Polymer umso größer ist, je dünner der Film ist. Es sollte also auf die richtige Wahl des Polymers geachtet werden. Der Polymerfilm sollte nach Möglichkeit eine geringe Wechselwirkung zum Substrat aufweisen, da ansonsten mehr Kraft aufgewendet werden muss, um die Strukturen aufzustellen. Wird die Feldstärke erhöht, so wird die Vertikalkomponente auch erhöht. Da jedoch jedes Polymer eine charakteristische Grenzspannung besitzt, ab der der Polymerfilm zerstört wird, ist die Erhöhung der Feldstärke nur in einem gewissen Grad möglich.

Kapitel 4.1 beschäftigt sich mit den Grundlagen der Finite-Elemente-Methode. Kapitel 4.2 beschreibt die Vorgehensweise zum Erhalt der Simulationsergebnisse, während in Kapitel 4.3 die Ergebnisse der Simulation diskutiert werden.

## 4.1 Finite-Elemente-Methode

Die Finite-Elemente-Methode (FEM) ist ein numerisches Verfahren zur näherungsweisen Lösung partieller Differentialgleichungen  $u(\vec{x})$  mit Randbedingungen [146-148]. Hierbei wird das Berechnungsgebiet  $\Omega$  in eine große Zahl kleiner, aber endlich (finit) vieler Elemente  $\Omega_i$  zerlegt, so dass gilt:

$$\Omega = \sum_{i=1}^n \Omega_i \quad (4.1)$$



Die Geometrie der Elemente ist im zweidimensionalen Raum drei- und viereckig, während für dreidimensionale Modelle quader- und tetraederähnliche Formen zur Verfügung stehen. An den Ecken der Elemente und gegebenenfalls in den Seitenmitten werden Stützstellen für die gesuchte Funktion  $u(\vec{x})$  vorgegeben. Diese Stützstellen werden Knoten bezeichnet, welche auch zu den Nachbarelementen gehören. Die Werte der gesuchten Funktionen an den Knoten  $x_i$  werden mit  $u_i$  bezeichnet. Wenn das betrachtete Element  $k$  Knoten besitzt, lautet der Ansatz für die gesuchte Funktion  $u(\vec{x})$  in diesem Element:

$$u(\vec{x}) = \sum_{i=1}^k N_i(\vec{x}) u_i \quad (4.2)$$

$N_i(\vec{x})$  sind Formfunktionen und besitzen die Interpolationseigenschaft, am Ort des ihnen zugeordneten Knotens den Wert Eins anzunehmen und an allen anderen Knoten zu verschwinden:

$$N_i(\vec{x}_j) = \begin{cases} 0 & i \neq j \\ 1 & i = j \end{cases} \quad (4.3)$$

$\vec{x}_j$  ist der Ortsvektor des  $j$ -ten Knotens im betrachteten Element und  $u_j$  ist der Knotenwert. Es wird also in jedem finiten Element die gesuchte Funktion als Linearkombination der Formfunktionen mit den Knotenwerten als Koeffizienten dargestellt. Mittels Variationsrechnung, d.h. Minimierung eines Integralausdrucks, werden Gleichungen für die Knotenwerte erhalten [149-153]. Dies führt für jedes Element auf ein lineares Gleichungssystem mit den Knotenwerten der gesuchten Funktion als Unbekannten. Die Systemgleichung wird ermittelt indem die Gesamtfunktion als Linearkombination der Elementfunktionen gebildet wird, wobei das Integral durch eine Summe über einzelne Integrale der finiten Elemente ersetzt wird.

Auch hier wird das Extremum der Systemgleichung durch Differentiation und Nullsetzen der Systemfunktion gebildet. Dies ist möglich, da jedes Element auch über die Knoten gekoppelte Nachbarelemente besitzt. Das entstandene Gleichungssystem hat so viele Freiheitsgrade wie es Knoten gibt, multipliziert mit der Anzahl der Freiheitsgrade pro Knoten. Durch Einbeziehen von Randbedingungen wird die Anzahl der Unbekannten und damit der Gleichungen verringert und das Gleichungssystem lösbar. Für die Lösung des Gleichungssystems werden die Differentialgleichungen und die Randbedingungen mit unendlich oft stetig differenzierbaren Testfunktionen multipliziert und über das Lösungsgebiet numerisch integriert. Als Testfunktion kommen alle in  $\Omega$  stetig differenzierbaren Funktionen in Frage, die die Dirichlet'sche Randbedingung erfüllen. Das bedeutet, dass auf dem Rand der Funktionswert von  $u(x)$  vorgeschrieben ist. Nach Berücksichtigung der Dirichlet-Randbedingung wird das Gleichungssystem gelöst und die Werte der gesuchten Funktion stehen an den Knoten zur Verfügung.

## 4.2 Elektrostatisches Potenzial zwischen zwei planparallelen Platten

Es werden zwei planparallele Platten (Elektroden) mit entgegengesetztem elektrostatischem Potenzial  $\varphi$  betrachtet. Die Potenzialdifferenz zwischen diesen induziert ein elektrisches Feld. Die elektrische Feldstärke  $\vec{E}$  für jeden Punkt im Raum ergibt sich nach Gleichung (4.4) zu:

$$\vec{E} = -\left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}, \frac{\partial \varphi}{\partial y}, \frac{\partial \varphi}{\partial z}\right) = -\text{grad} \varphi = -\vec{\nabla} \varphi \quad (4.4)$$

Ist eine räumlich beschränkte Ladungsverteilung im Raum durch die Ladungsdichte  $\rho$  gegeben, so sind Ladungen Quellen (positive Ladungen) bzw. Senken (negative Ladungen) des erzeugten elektrischen Feldes. Mit Hilfe der Materialbeziehung (4.5)

und der Gleichung (4.6) ergibt sich das Gesetz von Gauss (Gleichung (4.7)) durch Einsetzen der Gleichungen (4.4) und (4.5) in Gleichung (4.6).

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E} \quad (4.5)$$

$$\operatorname{div} \vec{D} = \rho \quad (4.6)$$

Hierbei beschreibt  $\vec{D}$  die dielektrische Verschiebung bzw. die elektrische Flussdichte.  $\varepsilon$  ist die Dielektrizitätskonstante und ist definiert als  $\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r$ , mit  $\varepsilon_0$  der elektrischen Feldkonstante und  $\varepsilon_r$  der materialabhängigen Dielektrizitätszahl (z.B.  $\varepsilon_r = 1$  für Vakuum).

$$\vec{\nabla} \vec{E} = \frac{\rho}{\varepsilon} = \operatorname{div} \vec{E} \quad (4.7)$$

Durch Gleichung (4.7) wird also die Feldstärke an einem bestimmten Ort mit der Ladungsdichte verknüpft. Wird Gleichung (4.4) in Gleichung (4.7) eingesetzt, so lässt sich das elektrostatische Feld  $\vec{E}$  aus einer Lösung  $\varphi$  der Potenzialgleichung berechnen (Gleichung (4.8)):

$$\operatorname{divgrad} \varphi = \Delta \varphi = -\frac{\rho}{\varepsilon} \quad (4.8)$$

$\Delta = \vec{\nabla}^2$  ist der Laplace-Operator und lautet in kartesischen Koordinaten  $\Delta = \partial^2 / \partial x^2 + \partial^2 / \partial y^2 + \partial^2 / \partial z^2$ .

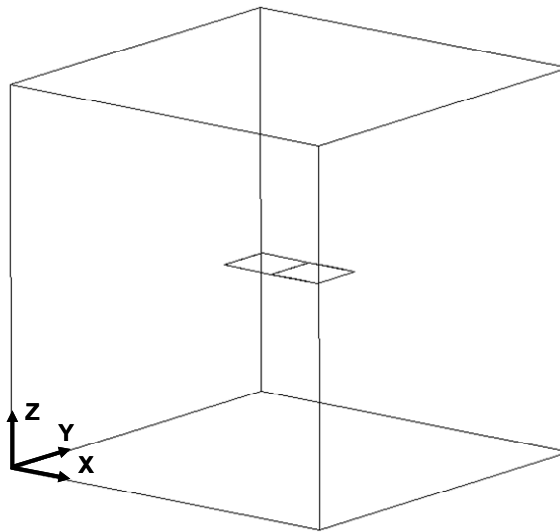
### 4.3 Berechnungsablauf

Für die Berechnung des elektrischen Feldlinienverlaufs mit der Methode der finiten Elemente wurde das Programm ANSYS 10.0 verwendet.

Im Folgenden sollen die fundamentalen Schritte der durchgeführten 3D-Simulation erklärt und aufgezeigt werden.

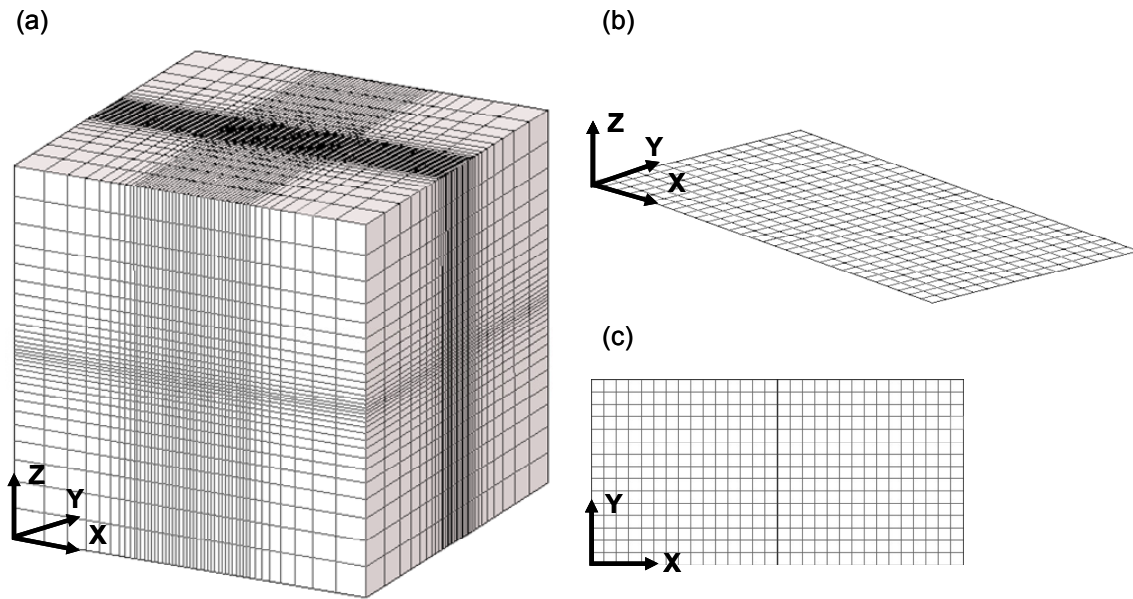
#### Modellaufbau

Betrachtet wurden zwei Elektroden der Dicke 55 nm, Breite und Länge jeweils 6 mm in einem Abstand von 10  $\mu\text{m}$ . Das im realen Experiment vorhandene 1 mm dicke Glassubstrat wurde bei der Simulation nicht berücksichtigt. Da die Anwendung der Methode der finiten Elemente zur Lösung Randbedingungen verlangt, wird ein endliches Grundgebiet, das durch einen äußeren Rand  $\Gamma$  begrenzt wird, benötigt. Praktisch heißt das, dass die Elektroden in einen Kasten eingeschlossen werden. Als Faustregel gilt, dass der Abstand des künstlich eingeführten Randes von der eigentlichen Anordnung (hier wäre das die Elektrodenanordnung) mindestens das Fünffache der charakteristischen Ausdehnung der betrachteten Anordnung betragen sollte. Je weiter der Rand vom interessierenden Bereich entfernt ist, desto geringer ist dessen Einfluss auf die Lösung. Da die Gesamtstruktur in finite Elemente unterteilt wird, hat ein weit entfernter Rand eine große Anzahl von Unbekannten zur Folge. Der kubische Rand  $\Gamma$  (Kasten) hatte eine Länge, Höhe und Breite von jeweils 40 mm und wurde im Programm ANSYS als Gruppierung (Block 1) definiert. Darin wurden die Elektroden (Block 2 und Block 3) zentral platziert (siehe Abbildung 4.2).



**Abbildung 4.2:** Elektroden in einem Kasten. Der Kasten stellt den im Text beschriebenen Randbereich  $\Gamma$  dar.

Im zweiten Schritt wurde die Gesamtstruktur (Block 1 - 3) in Teilbereiche (Elemente) unterteilt (engl.: meshen), so dass ein kontinuierliches Netz entstand. Für die Generierung eines dreidimensionalen Netzes eignen sich als Formen Quader- und Tetraeder. In dieser Simulation wurden 55334 quaderförmige Elemente (Hexaeder) zur Unterteilung verwendet. Im Bereich der Elektroden und im Elektrodenspalt wurde die Größe der Elemente verringert, was eine feinere Netzstruktur mit sich brachte. Die Auflösung und Genauigkeit der Elemente hängt vom Verhältnis zwischen der Größe der Gesamtstruktur und der einzelnen Elemente ab. Das hier berechnete Gesamtnetz und das generierte Netz an den Elektroden sind in Abbildung 4.3 gezeigt. Abbildung 4.3 (a) zeigt das Gesamtnetz, welches aus dem Randbereich (Kasten) mit den innen liegenden Elektroden besteht. Abbildung 4.3 (b) zeigt das Netz an den Elektroden in einer dreidimensionalen Ansicht. Zu beachten ist, dass die Elektrodenhöhe sehr gering ist (55 nm) im Gegensatz zu den Elektrodenabmessungen (Länge und Breite der Elektroden betragen jeweils 6 mm), so dass die Komponente in z-Richtung (Elektrodenhöhe) in der dreidimensionalen Abbildung 4.3 (b) kaum sichtbar ist. Abbildung 4.3 (c) stellt das Netz in der xy-Ebene dar.



**Abbildung 4.3:** (a) Generiertes Netz für die Elektroden in einem Kasten (Randbereich) nach dem finite Elemente Modell. Zur Erzeugung des Netzes wurden Hexaeder verwendet. (b) Dreidimensionales Netz an den Elektroden. Aufgrund der geringen Elektrodenhöhe (z-Komponente) ist die Ausdehnung in diese Richtung kaum erkennbar. (c) Draufsicht auf das Netz in der xy-Ebene.

Im nächsten Schritt werden Randbedingungen für die Lösung des Gleichungssystems erstellt. Im Berechnungsgebiet  $\Omega$  gilt:

$$\Delta\varphi = -\frac{\rho}{\varepsilon_0} \quad (4.9)$$

An die Elektroden wurde eine Potenzialdifferenz (Spannung) von 150 V (15 V/ $\mu\text{m}$ ) angelegt. Es gelten folgende Bedingungen für die Elektrodenränder der Elektrode eins (Block 1) und zwei (Block 2) welche hier mit den Buchstaben  $\Gamma_1$  und  $\Gamma_2$  bezeichnet werden:

$$\Gamma_1: \varphi_1 = 0 \quad (4.10)$$

$$\Gamma_2: \varphi_2 = 150 \quad (4.11)$$

Die Potenzialwerte in den Gleichungen (4.10) und (4.11) sind normierte Potenziale. Das heißt, dass die betrachtete Größe auf einen festen Wert bezogen wird, hier  $\varphi = 1V$ .

Der letzte Schritt vor der Berechnung besteht darin, die Materialgesetze, Materialeigenschaften und die weiteren physikalischen Größen des Elements zu beschreiben und sie den einzelnen Blöcken zuzuordnen. In dieser Simulation wurde dem ‚Material‘ zwischen den Elektroden gemäß Gleichung (4.5) eine Dielektrizitätszahl  $\varepsilon_r$  zugewiesen. Weiterhin wurde die Annahme gemacht, dass das ‚Material‘ isotrop ist, d.h. dass die Materialeigenschaften nicht richtungsabhängig sind. In dieser Simulation wurden drei verschiedene Fälle betrachtet. Im ersten Fall wurde der elektrische Feldlinienverlauf in Luft betrachtet. Für dieses Beispiel wurde ein  $\varepsilon_r = 1$  für Luft im gesamten Kastenbereich, abgesehen von den Elektroden, definiert. Im zweiten Fall wurde das Polymer SHM an Luft simuliert. Hierfür wurde der Bereich zwischen den Elektroden B1 (6 mm x 6 mm x 55 nm) mit  $\varepsilon_r = 3,6$  definiert [90, 92, 154]. Dem Bereich im Kasten ohne Elektroden und dem Bereich B1 wurde  $\varepsilon_r = 1$  zugewiesen. Im dritten Fall wurde das Polymer SV an Luft simuliert. Wie im zweiten Fall wurde dem Bereich B1  $\varepsilon_r = 5,0$  [90-92] zugewiesen. Dem Bereich im Kasten ohne Elektroden und dem Bereich B1 wurde  $\varepsilon_r = 1$  zugewiesen.

### Gleichungslösung

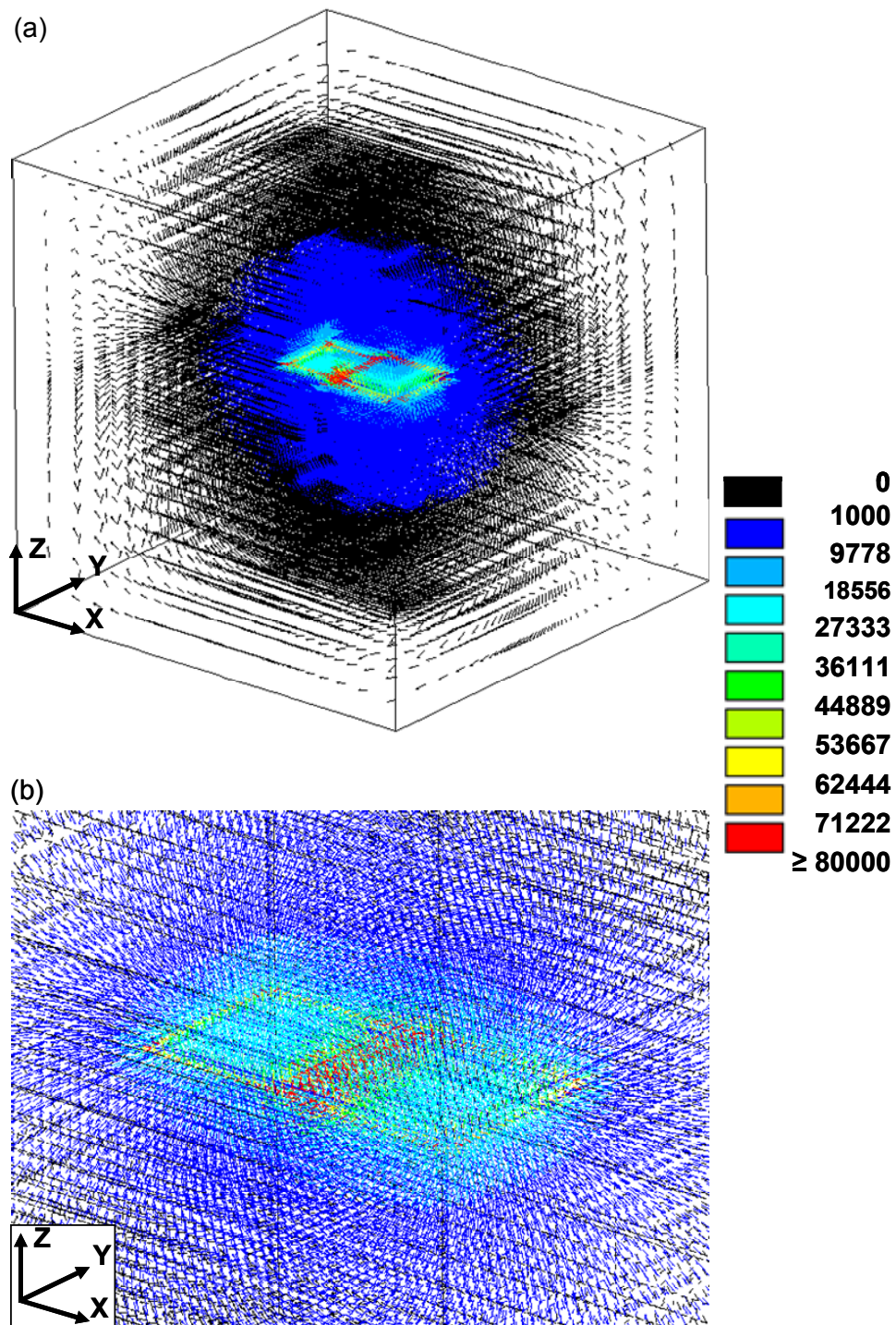
Nach dem Modellaufbau wird Gleichung (4.8) unter Beachtung der Randbedingungen mittels eines bereitgestellten statischen und linearen Lösungsalgorithmus numerisch gelöst. Als Ergebnis wird die Spannung  $U$  in der Einheit V/m angezeigt. Es ist zu beachten, dass das Potenzial nicht an einem beliebigen Punkt im Raum, sondern nur innerhalb der finiten Elemente berechnet werden kann und somit auch nur innerhalb dieser angezeigt wird.

Die Visualisierung der elektrischen Feldstärke erfolgte durch eine Farbskalierung in der Einheit V/m. In den hier gezeigten Simulationen, wurde die Pfeillänge immer gleich gewählt. Der Grund hierfür ist, dass die anderen Pfeile sehr kurz und somit kaum sichtbar waren, wenn die Länge des Pfeils als Maß für die Feldstärke gewählt wurde.

Das Ergebnis der Rechnung für den Feldlinien- und Feldstärkenverlauf in Luft ist in Abbildung 4.4 gezeigt. Abbildung 4.4 (a) zeigt das ganze berechnete Gebiet, wohingegen Abbildung 4.4 (b) die Vergrößerung der Ergebnisse im Elektrodenbereich zeigt. Im Elektrodenpalt besitzt die elektrische Feldstärke wie erwartet den höchsten Wert. Mit zunehmender Entfernung von der Spaltmitte, fällt der Wert für die elektrische Feldstärke mit  $1/r$  ab mit  $r$  als Entfernung von der Spaltmitte in Kugelkoordinaten.

Die Simulationsergebnisse für den elektrischen Feldlinienverlauf in Luft, und die Polymere SHM bzw. SV an Luft lieferten ähnliche Ergebnisse. Der Grund hierfür ist, dass nur die Feldstärke im Elektrodenpalt minimiert wird, wenn sich zusätzlich ein Dielektrikum (Polymer SHM bzw. SV) im Spalt befindet. Die Spannung verringert sich um den materialcharakteristischen Faktor  $\epsilon_r$ , der für das Polymer SHM bei  $\epsilon_r = 3,6$  liegt und für das Polymer SV bei  $\epsilon_r = 5,0$ . Somit wird auch die elektrische Feldstärke im Inneren der Materie um den Faktor  $\epsilon_r$  verringert, das heißt dass eine Feldstärke von  $15/3,6 \text{ V}/\mu\text{m} = 4,2 \text{ V}/\mu\text{m} = 4,2 \times 10^6 \text{ V/m}$  für SHM bzw.  $3,0 \times 10^6 \text{ V/m}$  für SV auf die Materie wirkt. Da der höchste Wert in der Farbskala dem Bereich  $8 \times 10^4 \text{ V/m} - 15 \times 10^6 \text{ V/m}$  zugeordnet ist, ist kein Unterschied zwischen den Simulationsergebnissen erkennbar.

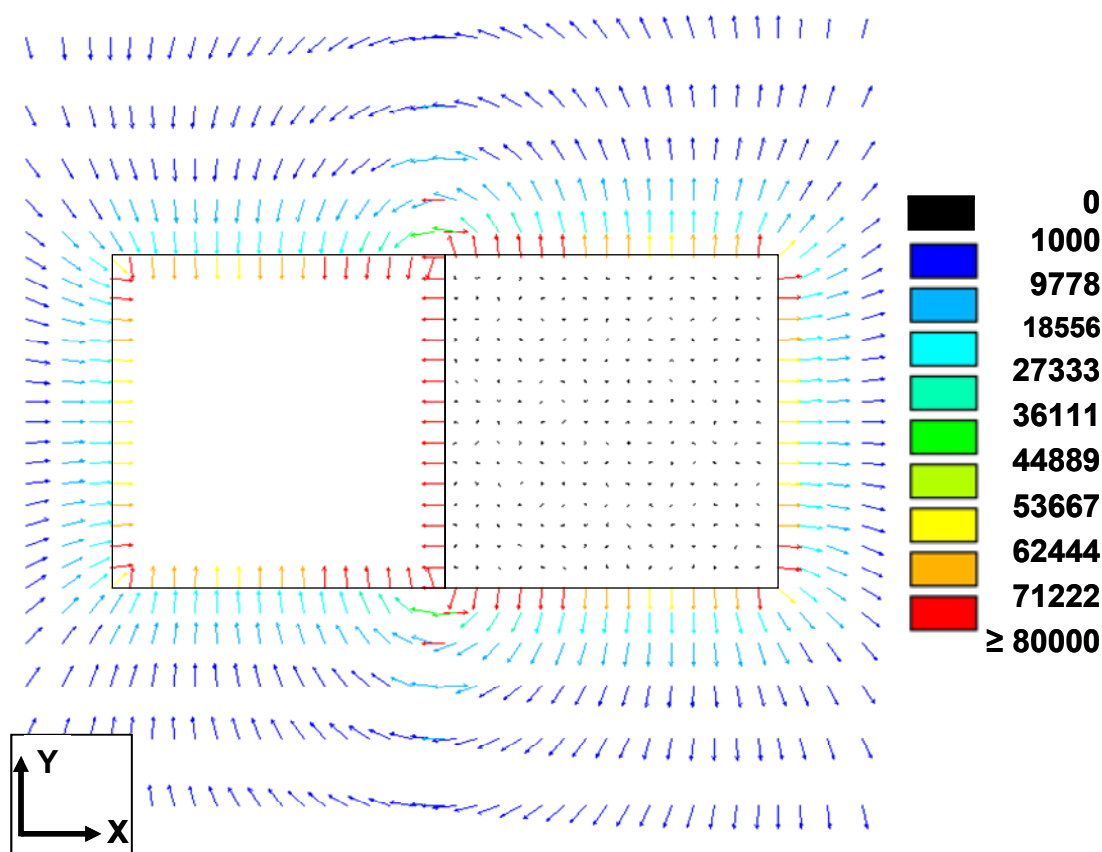




**Abbildung 4.4:** Ergebnis des Feldlinienverlaufs und der elektrischen Feldstärke nach der Methode der finiten Elemente. Die Farbskala ist in der Einheit V/m gegeben. Abbildung (a) zeigt den ganzen berechneten Bereich, wohingegen (b) die Vergrößerung von (a) im Elektrodenbereich ist.

Um den elektrischen Feldlinienverlauf in der xy-, xz- und yz-Ebene zu visualisieren, wurden Schnitte durch die entsprechenden Ebenen gelegt.

In Abbildung 4.5 ist der elektrische Feldlinienverlauf in der xy-Ebene dargestellt. Da die Elektrodenränder der linken Elektrode (Elektrode 1, Block 1) auf 0 V und die der rechten Elektrode (Elektrode 2, Block 2) auf 150 V gelegt wurden, verlaufen die Feldlinien von der rechten zur linken Elektrode. Weiterhin ist der Schnitt durch die xy-Ebene zur besseren Darstellung sehr dünn gewählt worden, so dass nur die ausgehenden Pfeilenden auf der Unterseite der rechten Elektrode, nicht aber die ausgehenden Pfeilspitzen auf der Oberseite der rechten Elektrode sichtbar sind. Demnach sind auch die ankommenden Pfeilspitzen auf der Unterseite der linken Elektrode nicht sichtbar.



**Abbildung 4.5:** Elektrischer Feldlinienverlauf in der xy-Ebene. Zur Orientierung wurden die Umrisse der Elektroden in das Simulationsergebnis eingezeichnet. Der Elektrodenpalt ist in der Mitte der Quadrate als schwarzer Strich an den aneinander angrenzenden Elektrodenumrissen erkennbar.

Zur Orientierung wurden die Umrissse der Elektroden in das Simulationsergebnis eingezeichnet. Im Elektrodenspalt, welcher in Abbildung 4.5 als schwarzer Strich an den aneinander angrenzenden Elektrodenumrissen erkennbar ist, ist die Feldstärke mit  $15 \times 10^6$  V/m am höchsten. An den Elektrodenkanten ist sie mit  $5 \times 10^4$  V/m -  $7 \times 10^4$  V/m schwächer, wohingegen an den Elektrodenspitzen die Feldstärke im Bereich der Feldstärke im Elektrodenspalt liegt. Ein weiterer Effekt ist, dass die Feldstärke mit  $1/r$  abnimmt je weiter das betrachtete Gebiet von den Elektroden entfernt ist. In sehr weiter Entfernung liegt die Feldstärke bei  $0 - 1 \times 10^3$  V/m und ist nahezu vernachlässigbar. Weiterhin existieren Äquipotenzialflächen (Flächen gleicher elektrischer Feldstärke) parallel zu den leitenden Elektrodenrändern.

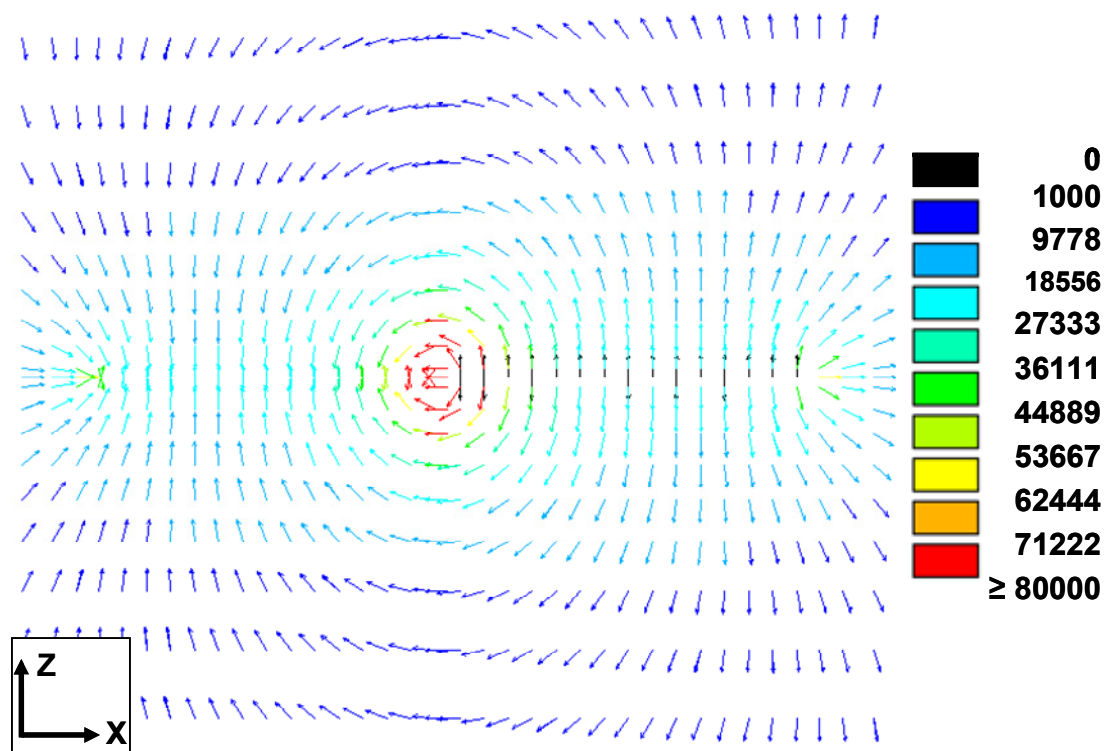


Abbildung 4.6: Elektrischer Feldlinierverlauf in der xz-Ebene.

Abbildung 4.6 zeigt den Verlauf der Feldlinien in der xz-Ebene. Wie auch in Abbildung 4.5 ist die Feldstärke im Elektrodenspalt am höchsten, sie beträgt

$15 \times 10^6 \text{ V/m}$  und die Feldstärke sinkt mit zunehmender Entfernung von den Elektroden. Aus dieser Abbildung lässt sich die Stärke der Vertikalkomponente des elektrischen Feldvektors ermitteln. An der Elektrode ist diese Komponente sehr schwach, sie beträgt nur  $0 - 1000 \text{ V/m}$  und ist im Vergleich zur angelegten elektrischen Feldstärke um vier Größenordnungen kleiner. Dies kann dadurch erklärt werden, dass im Spalt bzw. in der x-Richtung bei kleinem z-Wert (Höhe der Elektrode), die elektrischen Feldlinien parallel zum elektrischen Feldvektor verlaufen und deshalb die Vertikalkomponente sehr schwach ist. Je weiter der Abstand zum Elektrodenpalt ist, desto schwächer ist das elektrische Feld bei gleicher Höhe (gleiches z).

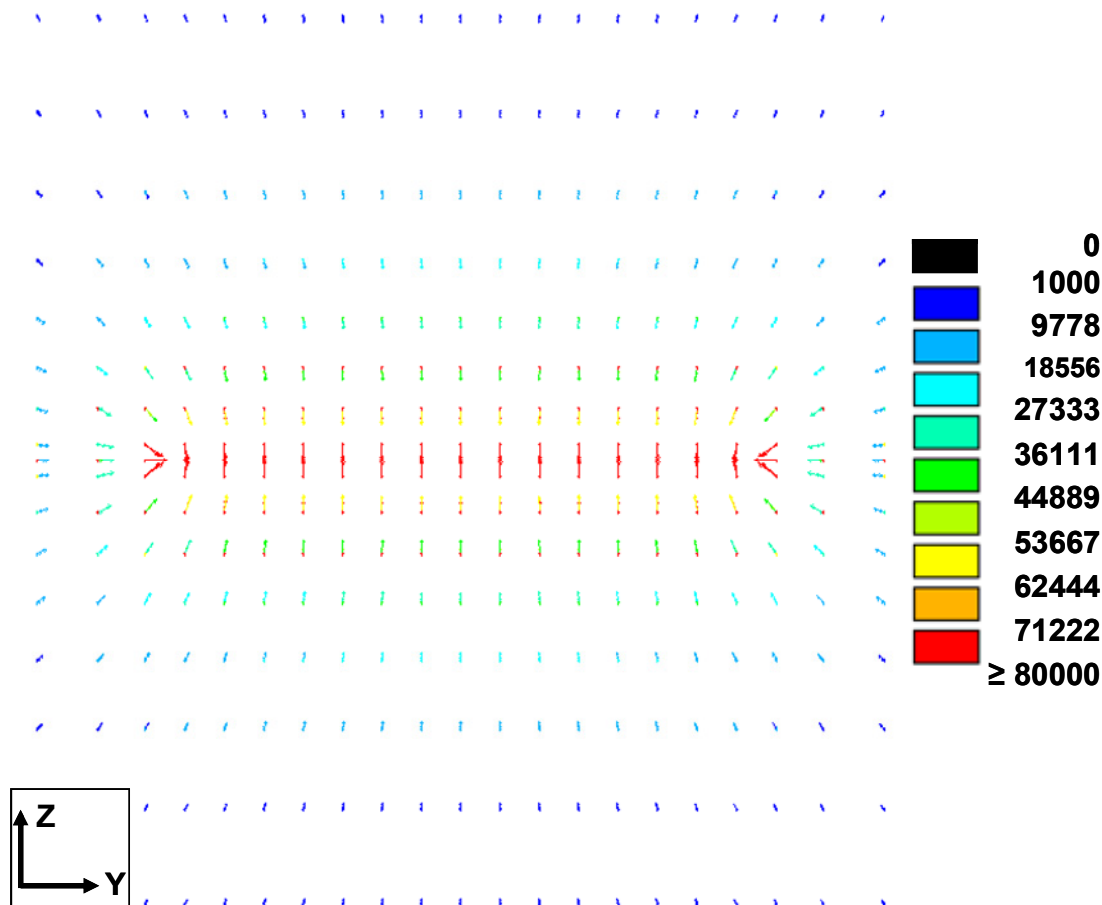


Abbildung 4.7: Elektrischer Feldlinienverlauf in der yz-Ebene. Der Schnitt erfolgte durch die Spaltmitte.

Ferner sind die elektrischen Feldlinien an den Elektrodenkanten stärker gekrümmt als in der Mitte der Elektroden. Das bedeutet, dass mit zunehmender Entfernung vom Elektrodenpalt die Horizontalkomponente des elektrischen Feldvektors kleiner ist.

Abbildung 4.7 zeigt die Ansicht der elektrischen Feldstärke in der  $yz$ -Ebene. Der Schnitt erfolgte durch die Mitte des Elektrodenpalt. Gut sichtbar ist, dass die Feldstärke am inneren Elektrodenrand am höchsten ist und wie schon oben erwähnt mit zunehmender Entfernung vom Elektrodenpalt sinkt.



## **5      Dreidimensionale Ausrichtung von SHM im elektrischen Feld <sup>1</sup>**

In diesem Kapitel soll eine neue Möglichkeit zur Herstellung von periodischen und hochgeordneten Strukturen gezeigt werden. Basierend auf dem Wechselspiel zwischen Oberflächenwechselwirkungen und dem Effekt des elektrischen Feldes, können Lamellen senkrecht zum Substrat aufgestellt und gleichzeitig parallel zum elektrischen Feldvektor ausgerichtet werden. Es wurden dünne Polymerfilme ( $37 \pm 2$  nm) in planarer Elektrodengeometrie ausgerichtet.

Erste Ergebnisse der Ausrichtung von zylindrischen Blockcopolymerfilmen im elektrischen Feld wurden von Russell und Mitarbeitern gezeigt. Die Ausrichtung der Domänen erfolgte sowohl in der Filmebene (planare Elektrodengeometrie) [35] als auch senkrecht zur Filmebene [36]. In dieser Arbeit wurden lamellare Blockcopolymerfilme (Polymer SHM) in planarer Elektrodengeometrie ausgerichtet. Normalerweise bilden lamellare Blockcopolymerfilme Lamellen aus, die parallel zum Substrat orientiert sind (Substrat ist polarisiert) [156]. Die Besonderheit dieses Polymers ist, dass es stehende Lamellen bildet. Stehende Lamellen bilden sich nur dann aus, wenn sich wie hier, der Mittelblock des Dreiblockcopolymers an das Substrat anlagert und eine dünne Bürstenschicht bildet oder wenn das Substrat neutral ist. Nach den Arbeiten von Thurn-Albrecht wurde das Substrat ‚neutralisiert‘, indem ein dünner Random-Copolymerfilm eines geeigneten Polymers an das Substrat adsorbierte [157]. Ein weiterer Vorteil des hier verwendeten Systems ist, dass das Polymer direkt modifiziert werden (Benetzung- und Entnetzungsversuche, Wegätzen eines Blockes und Bedampfen mit Metall usw.) kann.

---

<sup>1</sup> Ergebnisse aus diesem Kapitel wurden veröffentlicht in Referenz [155].

Der Einsatz von elektrischen Feldern zur Ausrichtung von lamellaren Mikrodomänen wurde im Volumenmaterial sowohl in der Schmelze [32, 33] als auch in Lösung [41, 85] demonstriert. Aufgrund des dielektrischen Kontrastes  $\Delta\epsilon$  zwischen den Blöcken ( $\Delta\epsilon_{SHM,Tol} \approx 0,6$ ,  $\Delta\epsilon_{SHM,CHCl_3} \approx 1,8$ ), können sich die Mikrodomänen parallel zum elektrischen Feldvektor ausrichten. Dies hat zur Folge, dass die freie Energie des Systems erniedrigt wird. Unter dem Gesichtspunkt, dass Streifenmuster mit Hilfe von lamellaren Blockcopolymeren hergestellt werden sollen, werden im Folgenden die Probleme, die aufgrund der Symmetrie entstehen, aufgeführt. Wird ein elektrisches Feld senkrecht zur Filmebene eines lamellaren Blockcopolymers angelegt, werden die Lamellen senkrecht zur Filmebene aufgestellt. Allerdings resultiert daraus keine langreichweitige laterale Ordnung des Streifenmusters. Wird auf der anderen Seite ein elektrisches Feld in der Filmebene angelegt, führt dies zu einer Orientierung der Lamellen parallel zur Filmebene. Da jedoch die Lamellen im dünnen Film, aufgrund der Grenzflächenenergien zum Substrat, im Normalfall parallel zum Substrat ausgerichtet sind [156], wird dieser Versuch nicht wie gewünscht ein laterales Streifenmuster liefern.

In diesem Kapitel wird eine hochgeordnete Streifenstruktur mit langreichweitiger Ordnung durch eine Kombination eines elektrischen Feldes innerhalb der Filmebene und Oberflächenwechselwirkungen, die die Lamellen aufstellen (die Lamellen sind senkrecht zum Substrat ausgerichtet), erzielt.

Im Kapitel 5.1 wird auf die Morphologie und die Wechselwirkungen zwischen Polymer und Substrat eingegangen (Aufstellen der Lamellen senkrecht zur Filmebene), während sich Kapitel 5.2 mit der Ausrichtung des aufgestellten Polymers im elektrischen Feld beschäftigt.

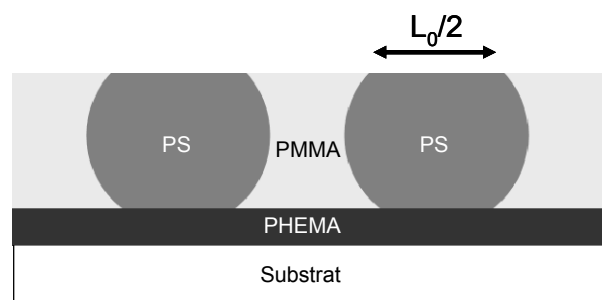
## 5.1 Morphologie von SHM im dünnen Film

Nach den theoretischen Berechnungen von Pickett und Balazas wird in einem symmetrischen Dreiblockcopolymer eine senkrechte Ausrichtung der Lamellen zur Filmebene erwartet, wenn sich der mittlere Block vorzugsweise an der Substratgrenzfläche anlagert [158]. Bei starker Wechselwirkung zwischen der



Grenzfläche und dem adsorbierten Mittelblock B, werden die Blöcke A und C von der Grenzfläche verdrängt. Dies führt zu einer homogenen Bedeckung der Grenzfläche mit dem mittleren Block und einer mikrophasenseparierten Streifenschicht von A und C in der Filmmitte.

Bei den in dieser Arbeit untersuchten SHM-Polymerfilmen lagert sich der mittlere Block PHEMA an die polare Siliziumoxidschicht des Siliziumwafers an und bildet eine dünne Bürstenschicht (engl.: brush), wohingegen die beiden anderen Blöcke PS und PMMA ein Streifenmuster auf der Filmoberfläche bilden [84]. Dies kann mit Hilfe der Oberflächenspannungen und der Wechselwirkung der Hydroxylgruppe im Hydroxyethylmethacrylat mit der Siliziumoxidschicht des Siliziumwafers erklärt werden. Allgemein gilt, dass sich der Block mit der kleineren Oberflächenspannung vorzugsweise an der freien Oberfläche anlagert. Für den mittleren Block PHEMA beträgt die Oberflächenspannung  $\gamma_{\text{PHEMA}} = 46,6 \text{ mN/m}$  [159] und für die zwei weiteren Blöcke PS und PMMA beträgt sie  $\gamma_{\text{PS}} = 40,7 \text{ mN/m}$  und  $\gamma_{\text{PMMA}} = 41,1 \text{ mN/m}$  [160]. Wird die Filmdicke erhöht, dient der Polymerbrush als Templat für senkrecht orientierte Lamellen bezüglich der Filmebene [161, 162]. TEM-Messungen, Rheologieuntersuchungen und Dynamische Differenz Kalorimetrie-Messungen weisen allerdings darauf hin, dass der mittlere Block PHEMA mit dem Block PMMA mischt und sich somit ein ‚Diblockstreifenmuster‘ ausbildet [41]. In Abbildung 5.1 ist ein schematisches Bild für die oben genannte senkrechte Anordnung für das Polymer SHM gezeigt.



**Abbildung 5.1:** Schematische Darstellung der senkrechten Oberflächenmorphologie für das Polymer SHM auf einem Substrat z.B. Siliziumwafer.  $L_0/2$  stellt die halbe Lamellenperiode dar [84].

In den hier erfolgten Experimenten wurde das Polymer SHM aus einer 1 gewichtsprozentigen (gew%igen) Toluollösung auf einen gereinigten Si-Wafer lackgeschleudert und im gesättigten Toluol- bzw. Chloroformdampf 6,5 Stunden getempert. Die resultierende Filmdicke betrug  $37 \pm 2$  nm. Um die Löslichkeit der einzelnen Polymerblöcke im Lösungsmittel abzuschätzen, wurde der Abstand zwischen den Hansen-Löslichkeitskoordinaten des Lösungsmittels und dem Mittelpunkt des Löslichkeitsvolumens nach Gleichung (5.1) berechnet.

$$R_{i/j} = \left( 4(\delta_{id} - \delta_{jd})^2 + (\delta_{ip} - \delta_{jp})^2 + (\delta_{ih} - \delta_{jh})^2 \right)^{1/2} \quad (5.1)$$

Dabei wurden die Hansen-Parameter des Lösungsmittels mit  $\delta_{jd}$ ,  $\delta_{jp}$ ,  $\delta_{jh}$  bzw. des Polymers mit  $\delta_{id}$ ,  $\delta_{ip}$ ,  $\delta_{ih}$  bezeichnet. Es gilt, dass die Löslichkeit des Polymers im Lösungsmittel umso besser ist, je kleiner der Wert  $R_{ij}$  ist. In Tabelle 5.1 sind die Hansen-Löslichkeitsparameter der Polymere und der Lösungsmittel gegenübergestellt.

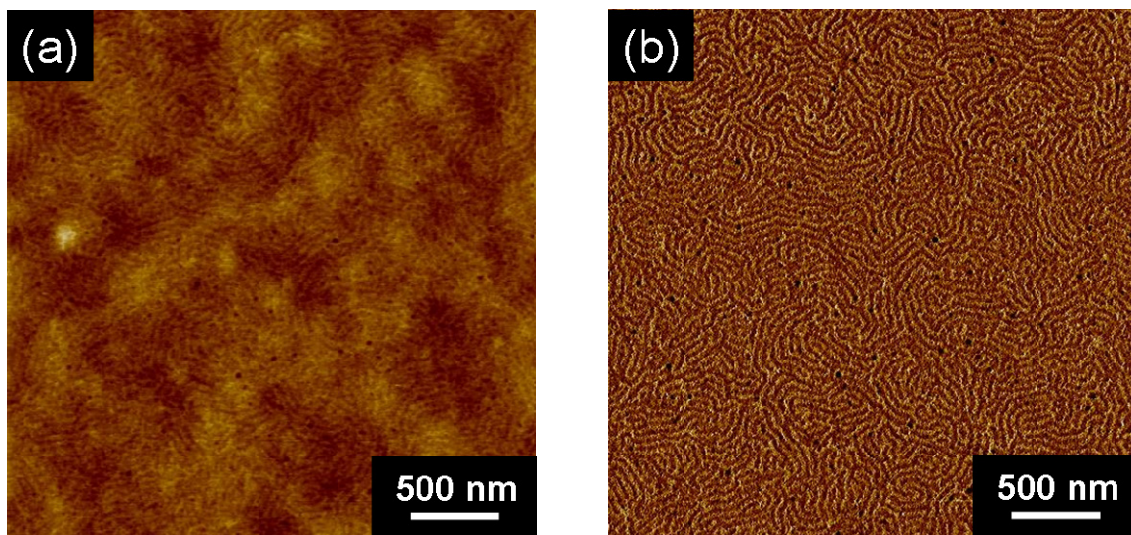
**Tabelle 5.1: Hansen-Löslichkeitsparameter  $\delta$  und ihre dispersiven  $\delta_D$ , polaren  $\delta_P$  und wasserstoffbrückenbildenden  $\delta_H$  Anteile von PS, PHEMA und PMMA [160, 163, 164].**

	$\delta$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_D$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_P$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_H$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]
PS	22,5	21,3	5,8	4,3
PHEMA	26,9	15,1	11,9	18,8
PMMA	22,7	18,6	10,5	7,5
Toluol	18,2	18,0	1,4	2,0
Chloroform	19,0	17,8	3,1	5,7

Unter Einbezug der Werte in Tabelle 5.1 ergeben sich die Abstände zwischen den Hansen-Löslichkeitskoordinaten des Lösungsmittels Toluol und der Polymere PS ( $R_{PS/Toluol}$ ), PHEMA ( $R_{PHEMA/Toluol}$ ) und PMMA ( $R_{PMMA/Toluol}$ ) zu  $8,3 \text{ (MPa)}^{1/2}$ ,  $20,6 \text{ (MPa)}^{1/2}$  und  $10,4 \text{ (MPa)}^{1/2}$ . Für die entsprechenden Polymere im Lösungsmittel Chloroform

ergeben sich die Werte der Hansen-Löslichkeitsparameter  $R_{PS/Chloroform}$ ,  $R_{PHEMA/Chloroform}$  und  $R_{PMMA/Chloroform}$  zu  $7,6 \text{ (MPa)}^{1/2}$ ,  $16,7 \text{ (MPa)}^{1/2}$  und  $7,5 \text{ (MPa)}^{1/2}$ . Aus den Werten kann gefolgert werden, dass Chloroform für das Polymer SHM ein besseres Lösungsmittel als Toluol ist, wobei beide Lösungsmittel gute Lösungsmittel für das Polymer SHM sind. Das Lösungsmittel Chloroform ist ein gutes Lösungsmittel für den PS- und den PMMA-Block [165], für den PHEMA-Block ist dieses Lösungsmittel schlechter. Chloroform ist allerdings ein sehr schwach selektives Lösungsmittel für den PMMA-Block, was auch in den Referenzen [166, 167] bestätigt wird. Im Gegensatz zu Chloroform ist Toluol für den PS-Block schwach selektiv und löst wie Chloroform den PHEMA-Block schlechter [168]. Allgemein gilt, dass die unterschiedliche Löslichkeit der verschiedenen Blöcke in einem Blockcopolymer zu eindeutigen Merkmalen im Topographiebild führen [169, 170]. Es wurde festgestellt, dass die Domänen mit der schlechteren Löslichkeit im Lösungsmittel die Tendenz haben über den Domänen mit der besseren Löslichkeit im Lösungsmittel herauszuragen. Der Grund hierfür ist, dass beim Tempern der Block mit der besseren Löslichkeit stärker anquillt als der Block mit der schlechteren Löslichkeit. Demzufolge schrumpft der besser lösliche Block beim instantanen Trocknen mit Gas (Struktur wird dadurch eingefroren) auch stärker als der schlechter lösliche Block und wird dadurch auch dünner. Da Chloroform ein minimal besseres Lösungsmittel für den PMMA- als für den PS- und PHEMA-Block ist, wird erwartet, dass die PS-Mikrodomänen über den PMMA-Domänen herausragen. In Abbildung 5.2 ist ein typisches AFM-Topographie- und Phasenbild eines 39 nm dicken SHM-Filmes nach 6,5 Stunden Tempern im gesättigten Chloroformdampf und anschließendem Trocknen mit Stickstoffgas auf einem Si-Wafer gezeigt. Sowohl im Topographie- als auch im Phasenbild ist eine Streifenstruktur erkennbar, welche als aufstehende Lamellen interpretiert werden kann. Das Streifenmuster weist viele Defekte auf und zeigt keine weitreichende Ordnung. Der charakteristische laterale Abstand beträgt  $55 \pm 8 \text{ nm}$ , welcher mit dem Abstand im Volumenmaterial übereinstimmt. SAXS-Messungen am Volumenmaterial weisen auf eine lamellare Morphologie hin mit einem charakteristischen lamellaren Abstand von  $L_0 = 49 \pm 6 \text{ nm}$  [84, 92]. Nach den vorherigen Überlegungen wird erwartet, dass die höheren Domänen PS und die niedrigeren Domänen PMMA zugeordnet werden können. Der PHEMA-Block ist im

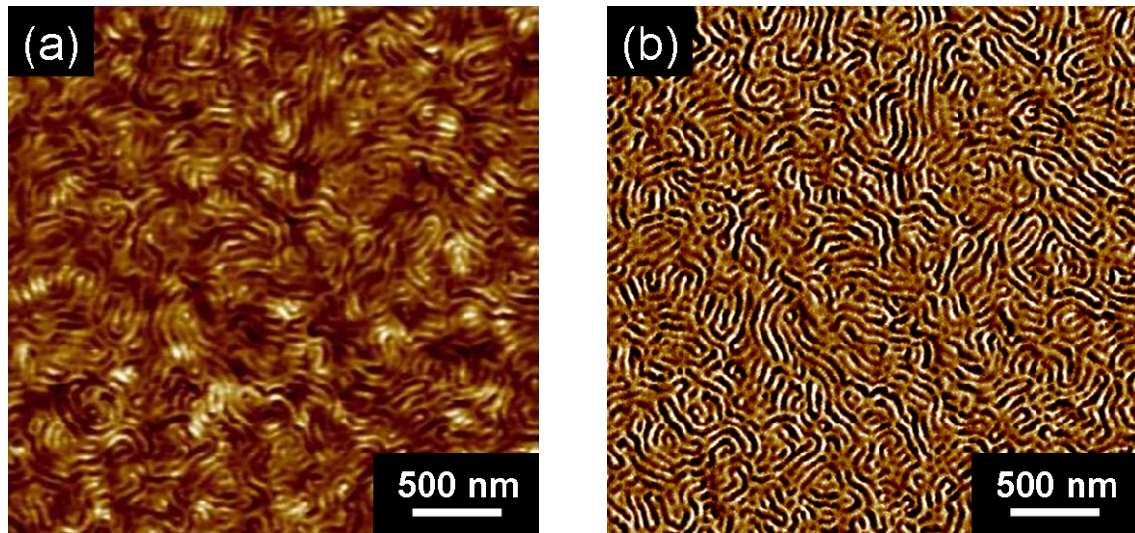
AFM-Bild nicht zu sehen, da erwartet wird, dass PHEMA am Substrat haftet (siehe Erklärung oben). Da das härtere Material (PMMA) im repulsiven Bereich des ‚Tapping-Mode‘ eine größere Phasenverschiebung als das weichere Material (PS) aufweist, trifft die obige Annahme für die ex-situ Versuche nicht zu. Im AFM-Phasenbild zeigen die herausragenden Domänen (PMMA) eine etwas höhere Phasenverschiebung, als die eingesenkten Domänen (PS). Die durchschnittliche Phasenverschiebung zwischen benachbarten Domänen beträgt ungefähr  $10^\circ$ . Dementsprechend werden im AFM-Topographiebild die herausragenden Domänen PMMA und die eingesenkten PS zugewiesen. Die Härte eines Materials kann durch das effektive Young'sche Modul beschrieben werden. Für PMMA wurde dieses zu 3,3 GPa und für PS zu 3,0 GPa bei Raumtemperatur bestimmt [164, 171, 172].



**Abbildung 5.2:** AFM-Bilder eines 39 nm dicken SHM-Filmes nach 6,5 h Tempern im gesättigten Chloroformdampf und anschließendem Trocknen mit Stickstoffgas. (a): Topographie ( $\Delta z = 0 - 10$  nm), (b): Phase ( $\Delta \phi = 0 - 10^\circ$ ). Hell: PMMA, dunkel: PS.

Für das Lösungsmittel Toluol wird erwartet, dass die PMMA-Mikrodomänen über den PS-Domänen herausragen, da der PS-Block besser als der PMMA- und PHEMA-Block gelöst wird. Abbildung 5.3 zeigt ein typisches AFM-Topographie- und Phasenbild eines

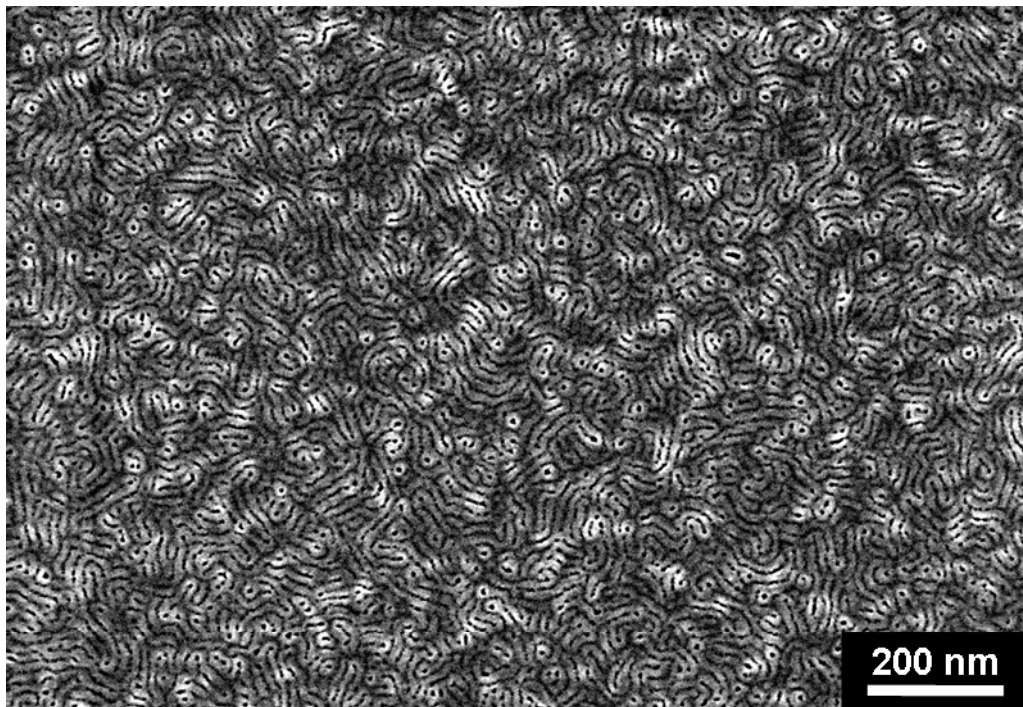
39 nm dicken SHM-Filmes nach 6,5 Stunden Tempern im gesättigten Toluoldampf und anschließendem Trocknen mit Stickstoffgas auf einem Si-Wafer.



**Abbildung 5.3:** AFM-Bilder eines 39 nm dicken SHM-Filmes nach 6,5 h Tempern im gesättigten Toluoldampf und anschließendem Trocknen mit Stickstoffgas. (a): Topographie ( $\Delta z = 0 - 20$  nm), (b): Phase ( $\Delta\phi = 0 - 20^\circ$ ). Hell: PMMA, dunkel: PS.

Wird statt einem Si-Wafer eine Goldelektrode verwendet und der Film unter gleichen Bedingungen präpariert, so sind keine strukturellen Unterschiede, sowohl auf dem Glassubstrat als auch auf der Goldelektrode selbst, zu sehen. Auch die Wahl des Gases mit welchem der Film getrocknet wird, Stickstoff- oder Argongas, führt zu keinem Strukturunterschied. Nach Tempern im Toluoldampf ist wie nach Tempern im Chloroformdampf im Topographie- als auch im Phasenbild eine Streifenstruktur erkennbar, welche als stehende Lamellen interpretiert werden kann. Der charakteristische laterale Abstand beträgt  $55 \pm 8$  nm, welcher mit dem Abstand im Volumenmaterial übereinstimmt. SAXS-Messungen am Volumenmaterial weisen auf eine lamellare Morphologie mit einem charakteristischen lamellaren Abstand von  $L_0 = 49 \pm 6$  nm hin [84, 92]. Nach den vorherigen Überlegungen kann gefolgert werden, dass die höheren („dickeren“) Domänen PMMA und die niedrigeren („dünnere“) Domänen PS zugeordnet werden können. Der PHEMA-Block ist im AFM-

Bild nicht zu sehen, da PHEMA am Substrat haftet (siehe Erklärung oben). Diese Zuweisung der PS- und PMMA-Domänen wird dadurch gestärkt, dass die herausragenden Domänen (PMMA) eine etwas höhere Phasenverschiebung im AFM Bild zeigen, als die eingesenkten Domänen (PS). Da das härtere Material (PMMA) im repulsiven Bereich des ‚Tapping-Mode‘ eine größere Phasenverschiebung als das weichere Material (PS) aufweist, wird die Erklärung gefestigt. Die durchschnittliche Phasenverschiebung zwischen benachbarten Domänen beträgt ungefähr  $20^\circ$ . Das Streifenmuster weist viele Defekte auf und zeigt keine weitreichende Ordnung.



**Abbildung 5.4:** REM-Bild eines 39 nm dicken SHM-Filmes nach 6,5 h Tempern im gesättigten Toluoldampf, Trocknen mit Stickstoffgas und anschließendem Kontrastieren mit  $\text{RuO}_4$ . Die hellen Domänen können der PS-Phase zugeordnet werden, die dunklen Domänen der PMMA-Phase.

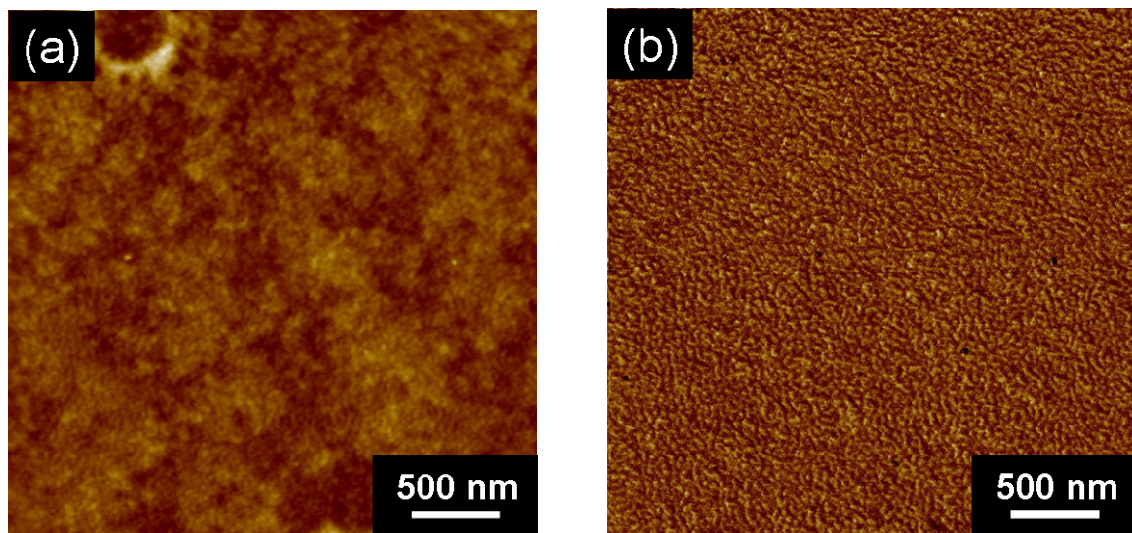
Da die Lösungsmittel Chloroform und Toluol in den ex-situ Versuchen zu keinen strukturellen Unterschieden sowohl in den AFM-Bildern als auch in den REM-Bildern



führen (die Zuordnung der Phasen ist auch gleich), werden im Folgenden nur die Bilder aus den Versuchen mit dem Lösungsmittel Toluol gezeigt.

Wird die Probe mit  $\text{RuO}_4$ -Dampf kontrastiert und mit dem Rasterelektronenmikroskop betrachtet (siehe Abbildung 5.4), so wird dasselbe Ergebnis erhalten wie durch das AFM. Da  $\text{RuO}_4$  bevorzugt mit PS reagiert, können die hellen Streifen PS und die dunklen Streifen PMMA zugeordnet werden. Weiterhin sehen die dunklen Streifen (PMMA-Phase) an manchen Stellen wie Perforationen bzw. wie Löcher aus.

Um die theoretischen Überlegungen, dass PHEMA am Substrat haftet zu untermauern wurde der SHM-Film (unter gleichen Bedingungen wie oben beschrieben hergestellt) in purem Toluol gewaschen und getrocknet. In Abbildung 5.5 ist ein solch präparierter Film zu sehen. Im Gegensatz zu Abbildung 5.3 ist die gestreifte Oberflächenstruktur verschwunden. Dies deutet darauf hin, dass die Oberschicht des Polymerfilmes weggelöst wurde. Übrig geblieben ist ein  $3 \pm 1$  nm dicker SHM-Brush, welcher am Substrat haftet.



**Abbildung 5.5:** AFM-Bilder ( $\Delta z = 0 - 20$  nm) eines  $3 \pm 1$  nm dicken Polymer-Brushes (SHM-Brush) nach 6,5 h Tempern von SHM im gesättigten Toluoldampf, Trocknen mit Stickstoffgas und Waschen in reinem Toluol. (a): Topographie ( $\Delta z = 0 - 20$  nm), (b): Phase ( $\Delta \phi = 0 - 10^\circ$ ).

## 5.2 Langreichweitige Ausrichtung

Im vorherigen Kapitel wurde gezeigt, dass das Polymer SHM aufgrund der starken Wechselwirkung des PHEMA-Blocks mit dem Substrat eine Streifenstruktur bzw. stehende Lamellen bildet. Allerdings besitzt die Struktur viele Defekte und zeigt keine langreichweitige Ordnung. Eine langreichweitige Ausrichtung der stehenden Lamellen im Polymerfilm, so dass eine geordnete Streifenstruktur auf der Oberfläche entsteht, wurde durch ein elektrisches Feld in der Filmebene erzielt wie im Folgenden genauer beschrieben wird. In Abbildung 5.6 ist der verwendete Versuchsaufbau zur Ausrichtung von Blockcopolymerfilmen gezeigt. Die polymerbeschichteten Elektrodenanordnungen wurden in einen Teflonblock eingespannt (siehe auch Abbildung 5.7). Links im Bild (Abbildung 5.7) befindet sich eine Elektrode mit elektrischen Kontakten, die zur Spannungsquelle führen, rechts befindet sich die Referenzprobe ohne Anschluss an die Spannungsquelle. Die Versuchsaapparaturkammer besteht aus Glas und wird durch den Teflonblock geschlossen. Durch ein Septum kann mit einer Kanüle Lösungsmittel auf den Boden der Kammer eingespritzt werden.

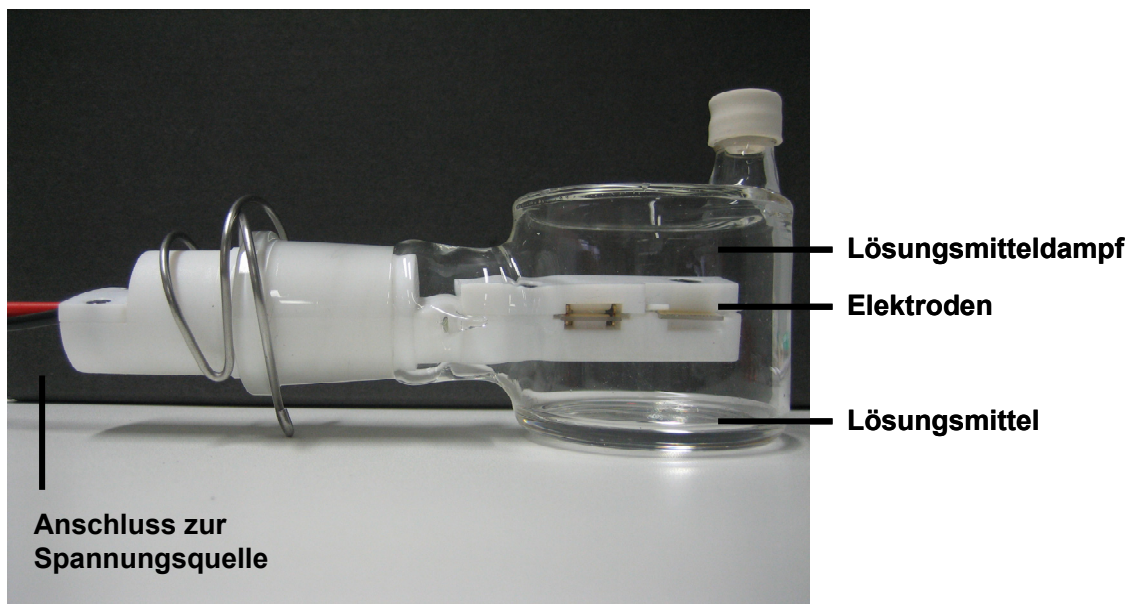
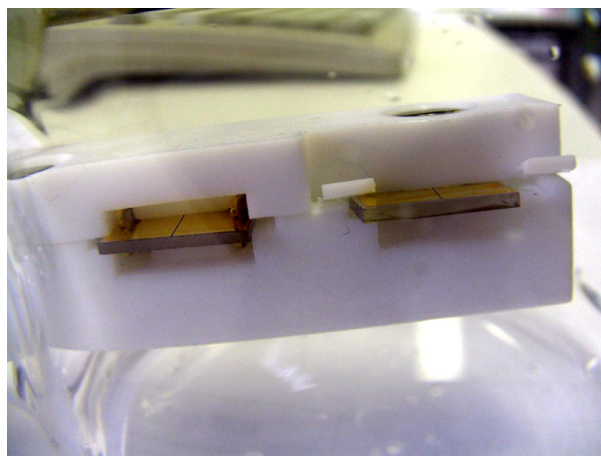


Abbildung 5.6: Foto der Versuchsaapparatur zur Ausrichtung von Blockcopolymerfilmen im elektrischen Feld.



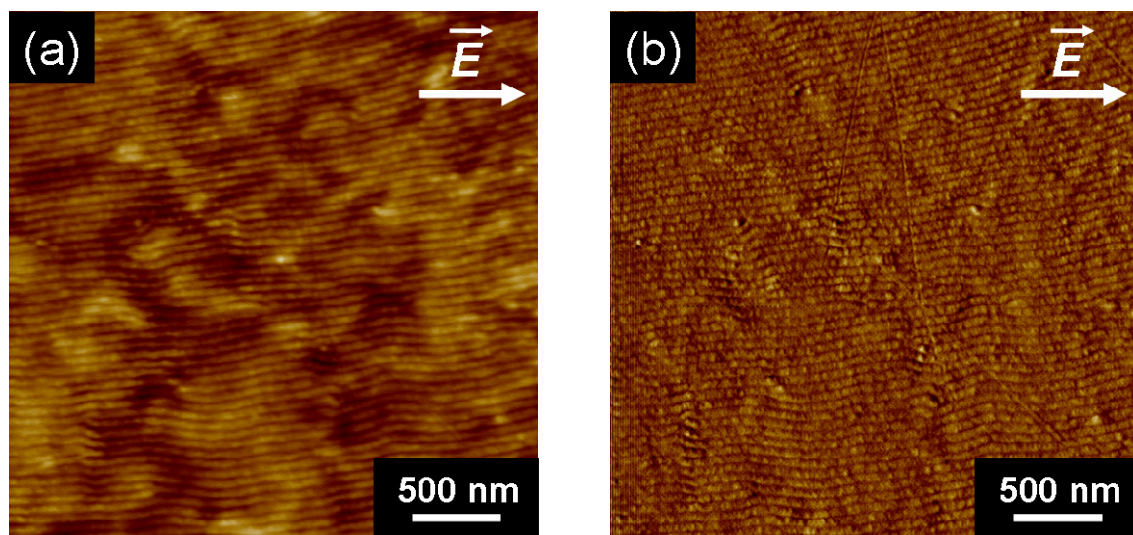


**Abbildung 5.7:** Vergrößerung der Elektroden im Teflonblock. Links ist eine Elektrode mit den entsprechenden elektrischen Kontakten, rechts die Referenzprobe ohne Anschluss an das elektrische Feld gezeigt.

Zur Ausrichtung des Polymers SHM in dieser Versuchsanordnung wurde reines Toluol in die Kammer eingefüllt. Somit entstand ein Gleichgewicht zwischen Lösungsmittel und Lösungsmitteldampf. Zur Ausrichtung von Blockcopolymerfilmen im elektrischen Feld ist es wichtig, dass sich die Domänen fluidartig bewegen können. Erst dann ist eine Ausrichtung der Domänen unter einem angelegten Feld in Richtung des elektrischen Feldvektors möglich. Die Beweglichkeit der Domänen wurde durch Zuführen von Lösungsmitteldampf ermöglicht. Eine weitere Möglichkeit zur Erhöhung von Beweglichkeit wäre das Heizen über den Glaspunkt der Polymere. Die Behandlung im Lösungsmitteldampf ist allerdings sehr viel schonender für die Polymerstruktur. Nach dem Anlegen des elektrischen Feldes und gleichzeitigem Tempern im Lösungsmitteldampf muss die Struktur ‚eingefroren‘ werden. Ziel ist es, die Struktur, die durch das Ausrichten im elektrischen Feld entstanden ist, festzuhalten. Deshalb muss das Lösungsmittel im Film sehr schnell entfernt werden. Experimentell wurde dies dadurch verwirklicht, indem der Teflonblock mit den innen liegenden Elektroden unter angelegtem elektrischem Feld, sehr schnell in eine Glaskammer ohne Lösungsmittel, aber Argonspülung transferiert wurde. Zum Trocknen des Polymerfilmes wurde Argon verwendet, um elektrische Durch- bzw. Überschläge und damit die Zerstörung des Polymerfilmes zu verhindern.

Zur Ausrichtung von Blockcopolymerfilmen im elektrischen Feld wurde eine 1 gew%ige Lösung des Polymers SHM in Toluol hergestellt. Nach dem Aufbringen des Polymers via Lackschleudern, resultierte eine Filmdicke von  $37 \pm 2$  nm. Das Polymer wurde 6,5 h im gesättigten Toluoldampf und einer anliegenden Feldstärke von  $15 \text{ V}/\mu\text{m}$  in der oben beschriebenen Versuchsanordnung getempert. Die Experimente wurden in einem klimatisierten Raum bei einer Temperatur von  $20^\circ\text{C}$  durchgeführt. Um die Struktur einzufrieren wurde diese, bei angelegtem elektrischem Feld, mit Argongas getrocknet.

In Abbildung 5.8 sind das Topographie- und das Phasenbild eines 39 nm dicken SHM-Filmes nach den oben beschriebenen Versuchsbedingungen gezeigt.



**Abbildung 5.8:** AFM-Bilder ( $\Delta z = 0 - 20$  nm) eines 39 nm dicken SHM-Filmes nach 6,5 h Tempern im gesättigten Toluoldampf bei einer angelegten Feldstärke von  $15 \text{ V}/\mu\text{m}$  und anschließendem Trocknen mit Argongas. (a): Topographie ( $\Delta z = 0 - 20$  nm), (b): Phase ( $\Delta\phi = 0 - 20^\circ$ ). Hell: PMMA, dunkel: PS.

Die Bilder zeigen ein Streifenmuster mit Domänen, die parallel zum elektrischen Feldvektor ausgerichtet sind. Die Zuweisung der hellen und dunklen Streifen kann analog den Überlegungen im Kapitel 5.1 erfolgen. Hier können die hellen („dicken“) Streifen der PMMA-Phase und die dunklen („dünnen“) Streifen der PS-Phase, sowohl

im Topographie- als auch im Phasenbild zugeordnet werden. Im Gegensatz zur Abbildung 5.3, welche die gleichen Versuchsbedingungen erfahren hat, mit dem einzigen Unterschied, dass hier ein elektrisches Feld angelegt wurde, ist diese Struktur hochgeordnet.

Die hochgeordnete und parallel zum elektrischen Feldvektor ausgerichtete Struktur ist über ein großes makroskopisches Gebiet präsent, was in Abbildung 5.9 demonstriert ist. Abbildung 5.9 zeigt ein großflächiges REM-Bild mit den Abmessungen  $11 \times 7 \mu\text{m}^2$  nach dem Kontrastieren mit  $\text{RuO}_4$ -Dampf. Die hellen Streifen können der PS-Phase und die dunklen der PMMA-Phase zugeordnet werden (siehe Kapitel 5.1). Die Struktur ist durch stehende Lamellen, die parallel zum elektrischen Feldvektor orientiert sind, gekennzeichnet und besitzt eine geringe Anzahl an Defekten. Interessant ist das Verhalten dieses Polymers an der Elektrodenkante. In Abbildung 5.10 ist ein REM-Bild nach dem Kontrastieren mit  $\text{RuO}_4$ -Dampf an der Elektrodenkante gezeigt. Auf der Elektrode ist das Polymer ungeordnet. Das vorherrschende elektrische Feld auf der Elektrode ist also zu schwach um die Polymerphasen auszurichten. Dies kann dadurch erklärt werden, dass die elektrische Feldstärke mit zunehmendem Abstand zum Spalt schnell schwächer wird (siehe Kapitel 4). Im Elektrodenspalt ist die elektrische Feldstärke groß genug, um die Polymerdomänen auszurichten. Hier sind die Domänen parallel zum elektrischen Feldvektor orientiert. Weiterhin existiert eine Grenzfläche am Rand des Elektrodenspalt (durch weiße Balken im Bild markiert), an der keine Struktur erkennbar ist. Dieser Effekt kann dadurch erklärt werden, dass das Polymer durch vom Substrat aus beginnende Entnetzung des Filmes, an dieser Stelle sehr dünn ist ( $3 \pm 1 \text{ nm}$ ) und eine Bürstenstruktur ausbildet.

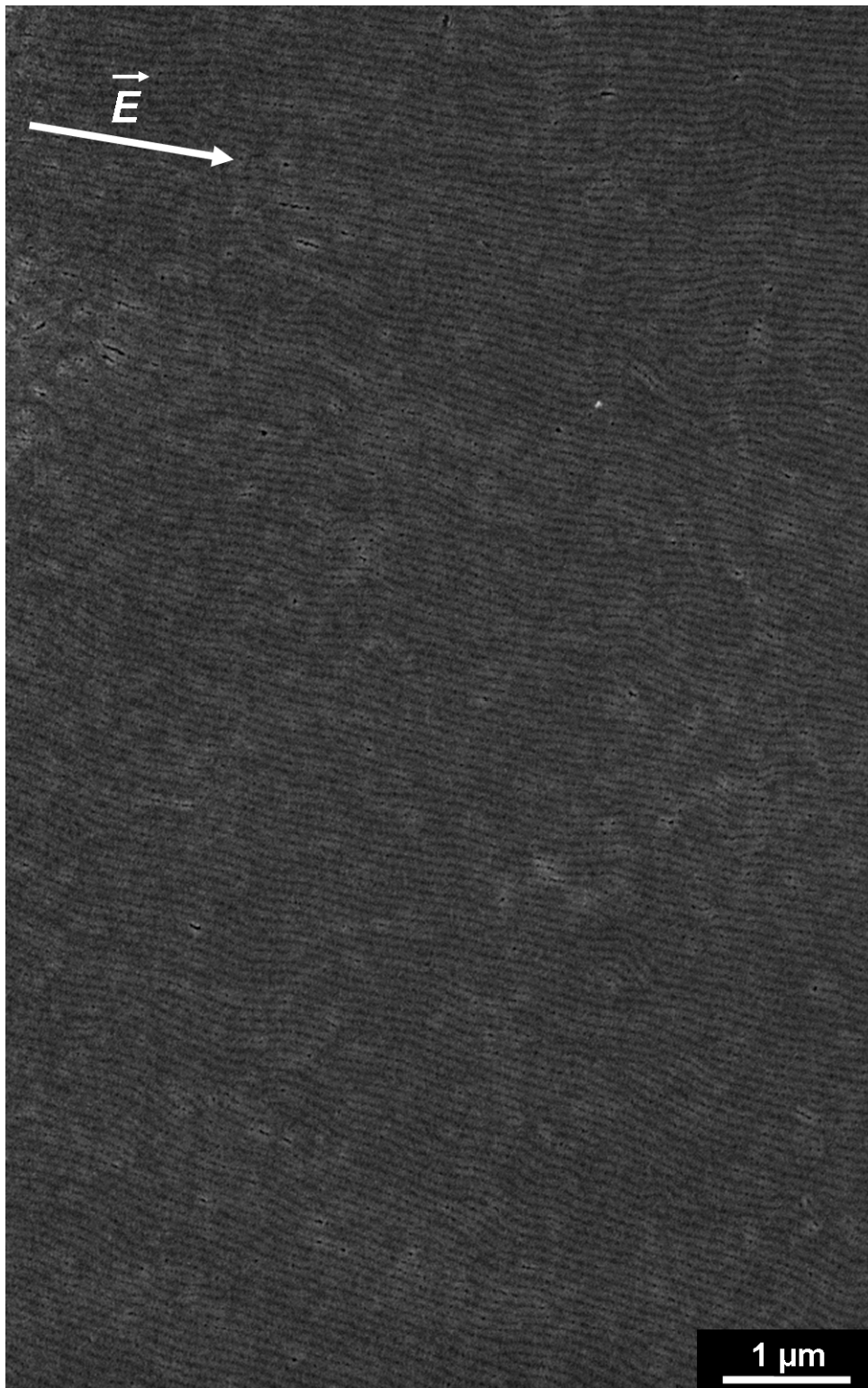
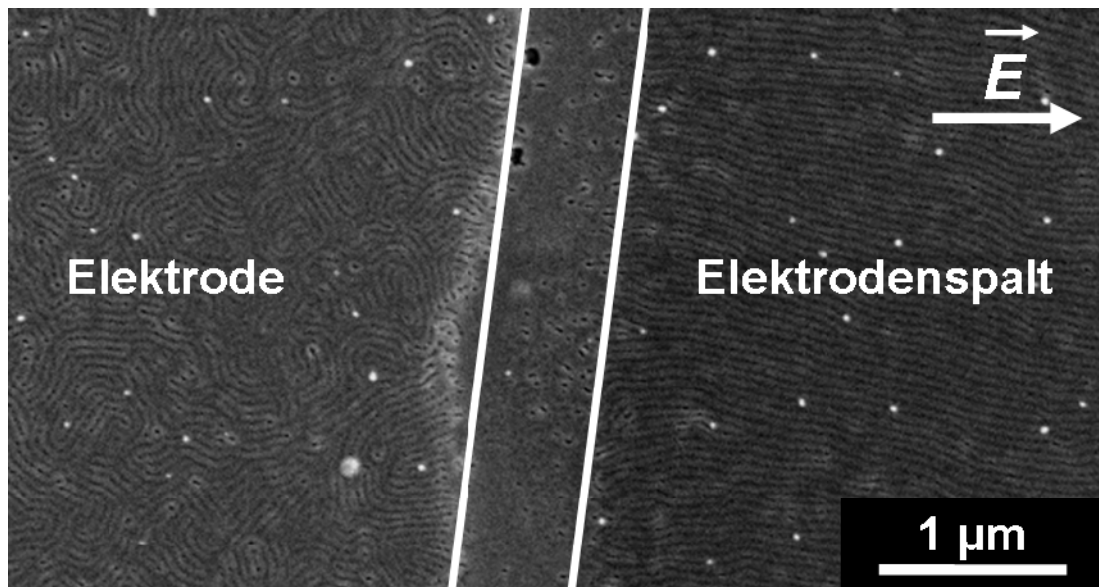


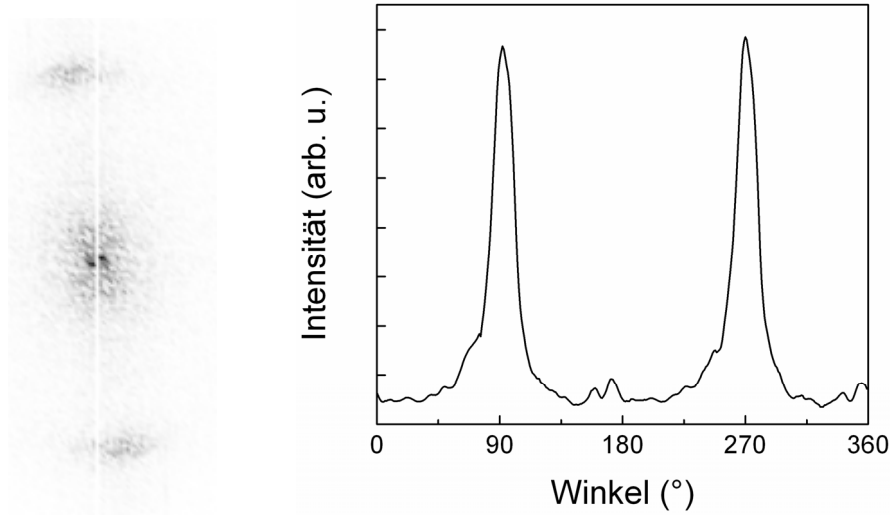
Abbildung 5.9: Großflächiges REM-Bild ( $11 \times 7 \mu\text{m}^2$ ) der hochgeordneten lamellaren Struktur aus Abbildung 5.8 nach Kontrastieren mit  $\text{RuO}_4$ -Dampf. Die langreichweitige Ausrichtung der Strukturen parallel zum elektrischen Feldvektor zeigt sich hier deutlich.



**Abbildung 5.10:** REM-Bild des Polymers SHM an der Elektrodenkante nach Kontrastieren mit  $\text{RuO}_4$ -Dampf. Auf der Elektrode ist das Polymer ungeordnet, im Elektrodenpalt ist die Ausrichtung des Polymers parallel zum elektrischen Feldvektor sichtbar. Die weißen Balken markieren den Übergangsbereich vom Elektrodenpalt zur Elektrode, in dem sich ein Filmdickengradient, aufgrund der vom Elektrodenpalt ausgehenden Entnetzung des Polymerfilmes, ausbildet. Das Polymer ist am Rand des Elektrodenpalt  $3 \pm 1$  nm dick und bildet eine Bürstenstruktur.

Um den Grad der Ordnung zu quantifizieren, wurden die AFM-Bilder mittels einer 2-D Fouriertransformation bearbeitet. In Abbildung 5.11 ist die Fouriertransformation des AFM-Bildes aus Abbildung 5.8 und die zugehörige azimuthale Intensitätsverteilung gezeigt. Die Fouriertransformation zeigt zwei Intensitätsmaxima in einem Abstand von  $180^\circ$ . Wird die Intensität gegen den Winkel aufgetragen (azimuthale Winkelintensitätsverteilung), so ergeben sich zwei scharfe Intensitätsmaxima bei  $\varphi = 90^\circ$  und  $\varphi = 270^\circ$ , die auf eine hochgeordnete Struktur hinweisen. Die Intensitätsmaxima für diese Winkel entsprechen Lamellen, die parallel zum elektrischen Feldvektor ausgerichtet sind.  $\varphi = 0^\circ$  und  $\varphi = 180^\circ$  entsprechen Lamellen die senkrecht zum elektrischen Feldvektor, aber parallel zu den Elektrodenkanten ausgerichtet sind. Aus Abbildung 5.11 wird deutlich, dass für diese Winkel die Intensität sehr schwach ist, und somit die Ausrichtung der Lamellen senkrecht zum elektrischen Feldvektor nicht gegeben ist. Der Grad der Ausrichtung wird durch den Ordnungsparameter  $P_2$  beschrieben. Dieser wird

durch Integration der Intensität  $I_q(\varphi)$  über dem azimuthalen Winkel  $\varphi$  im Bereich von  $\varphi = 0^\circ$  bis  $\varphi = 360^\circ$  erhalten.



**Abbildung 5.11:** 2D-Fouriertransformation (links) der Abbildung 5.8 und die zugehörige azimuthale Winkelintensitätsverteilung (rechts). Der aus dieser Verteilung berechnete Ordnungsparameter  $P_2$  ergibt sich zu  $P_2 = -0,32$ .

Der Ordnungsparameter  $P_2$  wird wie folgt berechnet:

$$P_2 = \frac{3\langle \cos^2 \varphi \rangle - 1}{2} \quad (5.2)$$

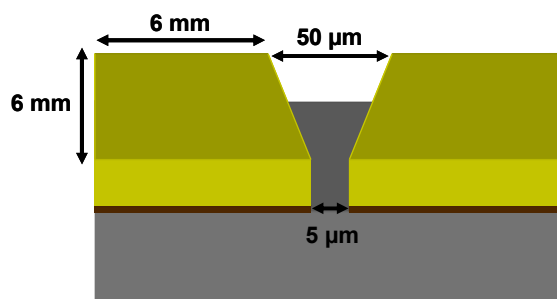
mit

$$\langle \cos^2 \varphi \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} d\varphi (I_q(\varphi) \cdot \cos^2(\varphi) \cdot |\sin(\varphi)|)}{\int_0^{2\pi} d\varphi (I_q(\varphi) \cdot |\sin(\varphi)|)} \quad (5.3)$$

Der Winkel  $\varphi$  bezeichnet die Richtung in der Ebene.  $\varphi = 0^\circ$  entspricht der Ausrichtung der Lamellen entlang der Elektrodenkanten (senkrecht zum elektrischen Feldvektor). Für eine Ausrichtung der Lamellen entlang der elektrischen Feldlinien (Maximum der azimuthalen Intensitätsverteilung der 2D-Fouriertransformation bei  $\varphi = 90^\circ$ ), erstreckt sich  $P_2$  von 0 bis -0,5.  $P_2 = -0,5$  entspricht einer perfekt zum elektrischen Feldvektor ausgerichteten Struktur. Aus den in Abbildung 5.11 erhaltenen Daten wird der Ordnungsparameter mit Hilfe der Gleichungen (5.2) und (5.3) berechnet. Der Ordnungsparameter  $P_2$  ergibt sich für die ausgerichtete Struktur aus Abbildung 5.8 zu  $P_2 = -0,32$ . Der ideale Wert für den Ordnungsparameter für eine perfekt ausgerichtete Struktur von  $P_2 = -0,5$  wird nicht erreicht. Einerseits liegt ein schwacher Kontrast zwischen den einzelnen Polymerphasen vor. Das bedeutet, dass der schwache Kontrast in den Rohdaten zu einem verrauschten Fourierspektrum führt, was zu einer Verschlechterung des Ordnungsparameters führt. Außerdem gilt, dass die freie Energie des Systems erniedrigt wird, wenn sich die Mikrodomänen parallel zum elektrischen Feldvektor ausrichten. Der Energiegewinn sinkt jedoch, je geringer der Winkel zwischen dem elektrischen Feldvektor und der ausgerichteten Struktur ist. Deshalb wird in einer endlichen Zeit keine ‚perfekte Ausrichtung‘ erwartet. Beim Vergleich des  $P_2$ -Wertes aus diesen Experimenten, mit dem aus in-situ SAXS-Messungen am Volumenmaterial in Lösung desselben Polymers bestimmten, wird ein ähnlicher Wert erhalten. Der Ordnungsparameter erreicht in Lösung Werte bis zu  $P_2 = -0,27$ . Werden die Proben nach der Ausrichtung zusätzlich noch getrocknet, werden Werte für den Ordnungsparameter  $P_2$  bis zu -0,4 erreicht [85].

### 5.3 Einfluss der Feldstärke auf den Ordnungsparameter

Um den Einfluss des elektrischen Feldes auf den Grad der Ausrichtung zu studieren, wurden ex-situ Experimente mit Elektroden mit Gradientengeometrie durchgeführt. Ein schematisches Bild der Geometrieordnung ist in Abbildung 5.12 gezeigt.



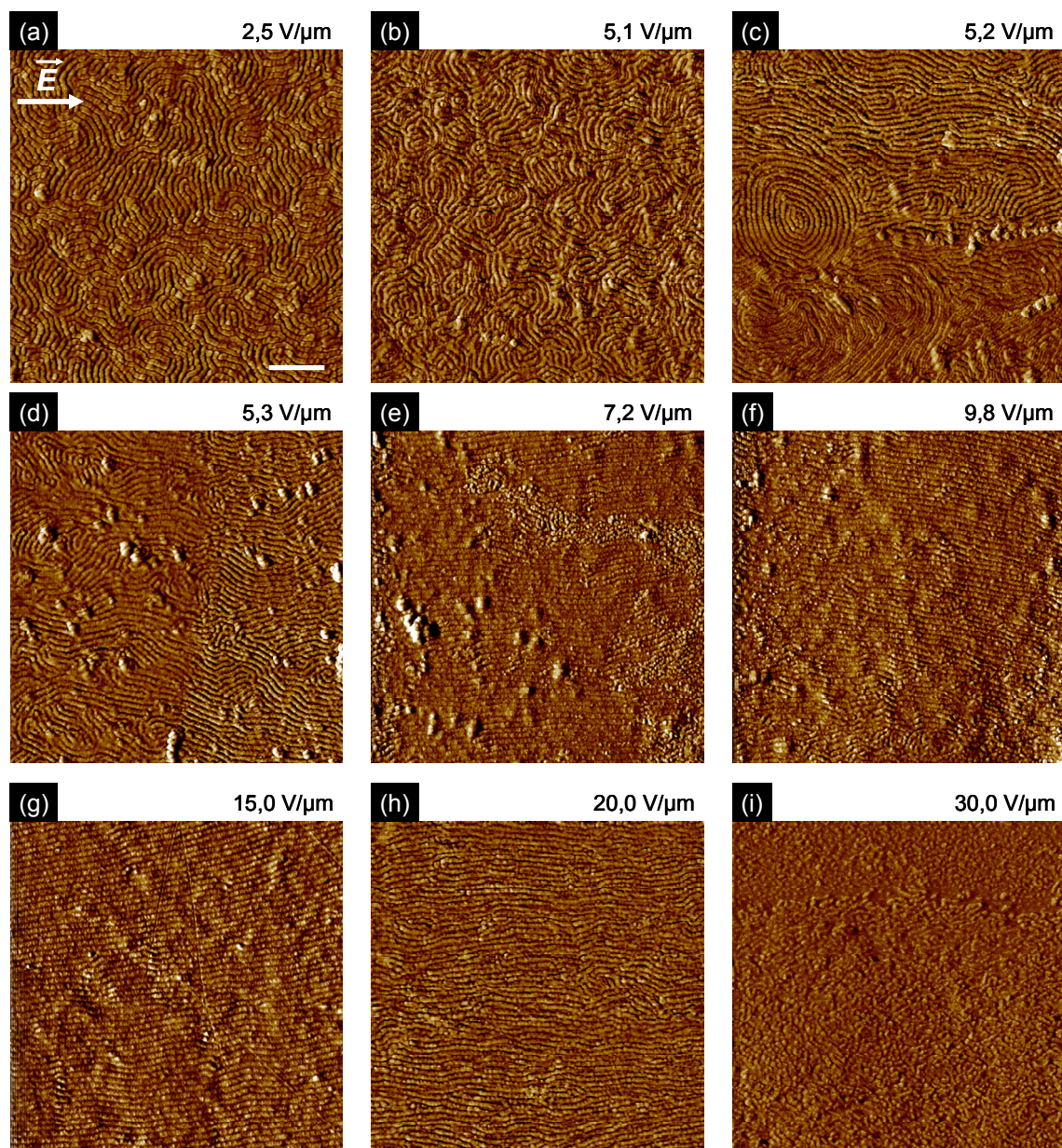
**Abbildung 5.12:** Schematische perspektivische Darstellung der Elektroden auf einem Glassubstrat in Gradientengeometrie. Die Dicke der Chrom- und Goldschicht (5 nm + 50 nm) und die Spaltabstände sind nicht maßstabsgetreu.

Die in diesem Experiment verwendeten Elektroden hatten jeweils eine Länge und Breite von 6 mm, in einem Abstand von 5 µm bis 50 µm (linearer Gradient). Die Elektroden-schichtdicke betrug 55 nm, bestehend aus 5 nm Chrom (Haftvermittler) und 50 nm Gold. Die Elektroden wurden auf ein 1 mm dickes Trägermaterial aus Glas aufgebracht. Da die Elektrodenbreite von 6 mm viel größer als der Spaltabstand von 5 - 50 µm ist, kann das elektrische Feld innerhalb der Elektrodenoberfläche als homogen angesehen werden (siehe Kapitel 4).

Für die durchgeführten Experimente im elektrischen Feld in Gradientenelektroden-geometrie wurde eine 1 gew%ige Lösung des Polymers SHM in Toluol hergestellt. Nach dem Aufbringen des Polymers via Lackschleudern, resultierte eine Filmdicke von  $37 \pm 2$  nm. Das Polymer wurde 6,5 h im gesättigten Toluoldampf bei einer angelegten Feldstärke von 75 V in der in Abbildung 5.6 dargestellten Versuchsanordnung getempert. Die Experimente wurden in einem klimatisierten Raum bei einer Temperatur von 20 °C durchgeführt. Um die Struktur einzufrieren wurde diese, bei angelegtem elektrischem

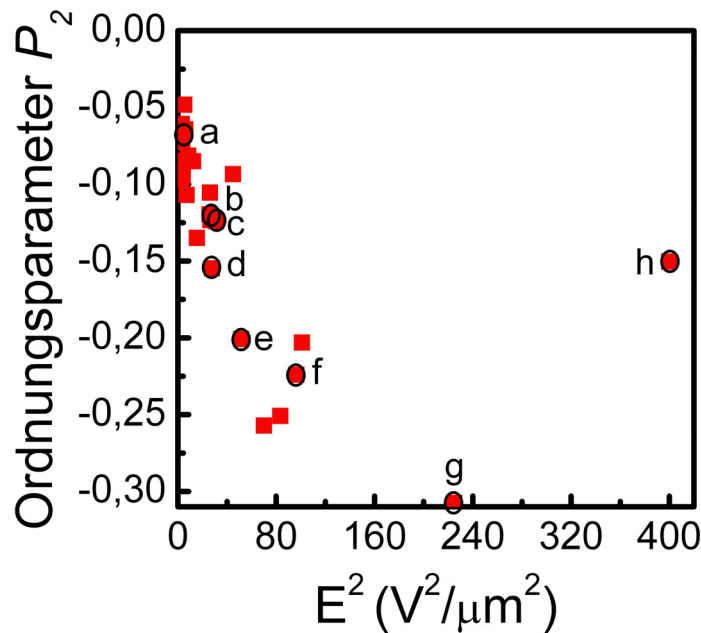


Feld, mit Argongas getrocknet. Danach wurden AFM-Messungen in der Mitte des Elektrodenpaltes bei verschiedenen Elektrodenabständen und folglich verschiedenen angelegten Feldstärken durchgeführt (Abbildung 5.13).



**Abbildung 5.13:** Serie von AFM-Phasenbildern ( $\Delta\phi = 0 - 10^\circ$ ) eines 39 nm dicken SHM-Filmes nach 6,5 h Tempern im gesättigten Toluoldampf bei verschiedenen Feldstärken. Der Skalierungsbalken in (a) entspricht einer Länge von 500 nm.

Um den Grad der Ordnung zu quantifizieren wurden die AFM-Bilder 2D-Fouriertransformiert, der Ordnungsparameter  $P_2$  analog der Beschreibung in Kapitel 5.2 bestimmt und gegen die angelegte Feldstärke aufgetragen (Abbildung 5.14). In Abbildung 5.13 (a)-(f) sind charakteristische AFM-Phasenbilder eines 39 nm dicken SHM-Filmes nach den oben beschriebenen Versuchsbedingungen gezeigt, wohingegen die Bilder (g)-(i) Versuchen mit dem Elektrodenabstand 10  $\mu\text{m}$  bei verschiedenen Spannungen, aber sonst gleichen Versuchsbedingungen, entsprechen. Alle Bilder zeigen bis auf das Bild (i) ein Streifenmuster, welches stehenden Lamellen entspricht (siehe Kapitel 5.1). Die Zuweisung der hellen und dunklen Streifen kann analog den Überlegungen im Kapitel 5.1 erfolgen. Hier können die hellen („dicken“) Streifen der PMMA-Phase und die dunklen („dünnen“) Streifen der PS-Phase zugeordnet werden.



**Abbildung 5.14:** Ordnungsparameter  $P_2$  als Funktion der Feldstärke  $E^2$ . Die berechneten Ordnungsparameter für die Buchstaben (a) bis (h) gehören zu den gezeigten AFM-Bildern aus Abbildung 5.13 (a) bis (h).

Die Abbildung 5.13 (a)-(b) zeigt Streifen, die keine Vorzugsorientierung zum elektrischen Feldvektor zeigen. Die in Bild (a) angelegte Feldstärke betrug 2,5 V/ $\mu\text{m}$ ,

diejenige in (b)  $5,1 \text{ V}/\mu\text{m}$ . Die entsprechenden Ordnungsparameter ergeben sich für (a) zu  $P_2 = -0,06$  und für (b) zu  $P_2 = -0,12$  (siehe Abbildung 5.14). Sowohl aus den AFM-Bildern als auch aus dem Wert für den Ordnungsparameter, kann geschlossen werden, dass Feldstärken bis  $5,1 \text{ V}/\mu\text{m}$  nicht ausreichen, um die Mikrodomänen zu orientieren. Wird die Feldstärke auf  $5,2 \text{ V}/\mu\text{m}$  erhöht, so ist im AFM-Bild eine beginnende Vorzugsorientierung der Lamellen parallel zum elektrischen Feldvektor erkennbar (Abbildung 5.13 (c)). Die visuelle Zunahme der Ordnung, die in den AFM-Bildern erkennbar ist (Abbildung 5.13 (b) und (c)), spiegelt sich nicht merklich in der Abnahme des Ordnungsparameters wider. Der Ordnungsparameter für Abbildung 5.13 (c) besitzt einen Wert von  $P_2 = -0,12$  und ist etwas kleiner als der Ordnungsparameter für Abbildung 5.13 (b) mit  $P_2 = -0,11$ . Bei einer angelegten Feldstärke von  $5,3 \text{ V}/\mu\text{m}$  (Abbildung 5.13 (d)) ist die Ausrichtung der Lamellen parallel zum elektrischen Feldvektor erkennbar, welche sich in der Abnahme des Ordnungsparameters mit  $P_2 = -0,15$  zeigt. Die Grenzfeldstärke, welche benötigt wird um die Lamellen im elektrischen Feld parallel zum elektrischen Feldvektor auszurichten, kann für das Polymer SHM auf einen Wert von  $5,2 - 5,3 \text{ V}/\mu\text{m}$  eingegrenzt werden. Für Feldstärken die kleiner als  $5,2 \text{ V}/\mu\text{m}$  sind, kann keine Orientierung der Lamellen parallel zum elektrischen Feldvektor erzielt werden. Wird die Feldstärke weiter erhöht (Abbildung 5.13 (e)-(f)), so äußert sich dies in einer Struktur, welche weniger Defekte enthält und somit auch eine höhere Ordnung aufweist. Der Ordnungsparameter sinkt von  $P_2 = -0,20$  ((e) in Abbildung 5.13/5.14) auf einen Wert von  $P_2 = -0,31$  ((g) in Abbildung 5.13/5.14). Bei einer Feldstärke von  $20 \text{ V}/\mu\text{m}$  verschlechtert sich die Ordnung (Abbildung 5.13 (h)) und der Ordnungsparameter steigt auf  $P_2 = -0,15$ . Der Grund hierfür ist, dass das elektrische Feld zu hoch ist und der Film instabil wird. Wird eine Feldstärke von  $30 \text{ V}/\mu\text{m}$  angelegt (Abbildung 5.13 (h)), so wird der Film durch das elektrische Feld zerstört. Somit kann eine Durchschlagsspannung von  $20 - 30 \text{ V}/\mu\text{m}$  für das Polymer SHM ermittelt werden.

Der Verlauf des Ordnungsparameters als Funktion des Betragsquadrates der angelegten Feldstärke zeigt ein lineares Verhalten. Mit höherer Feldstärke verringert sich der Ordnungsparameter (höhere Ordnung). Dies stimmt auch mit der Theorie überein. Für lamellare und auch zylindrische Morphologien ist die benötigte Kraft, um die

Strukturen parallel zum elektrischen Feld auszurichten, proportional zum Betragsquadrat der angelegten Feldstärke (siehe Kapitel 2.4). Der ideale Wert von  $P_2 = -0,5$  wird nicht erreicht aus den im Kapitel 5.2 genannten Gründen.

## 6 Zeitaufgelöste AFM Untersuchung im elektrischen Feld <sup>1</sup>

Im vorhergehenden Kapitel wurde die großflächige Ausrichtung des dünnen Polymerfilmes SHM im elektrischen Feld gezeigt. Die zentrale Fragestellung dieses Kapitels ist, über welchen Mechanismus der Reorientierungsprozess erfolgt. Es wird die Dynamik der Reorientierung vom ungeordneten Zustand zum hochgeordneten Zustand (Lamellen parallel zum elektrischen Feldvektor) mit allen Zwischenschritten zeitaufgelöst untersucht. Weiterhin wird der Einfluss des elektrischen Feldes auf die Geschwindigkeit der Defektwanderung studiert.

Amundson erforschte die Ausrichtung von lamellaren Blockcopolymeren im elektrischen Feld und postulierte zwei Mechanismen: 1) Die Ausrichtung durch selektive Unordnung und 2) die Ausrichtung durch Defektwanderung und deren gegenseitige Auslöschung [81]. Der erste Mechanismus beruht auf der Tatsache, dass das elektrische Feld einen anisotrop destabilisierenden Effekt auf die lamellare Mikrostruktur hat. Deshalb sollte die Ausrichtung durch selektive Unordnung in den Regionen, wo die Lamellen ungünstig orientiert sind, stattfinden. Theoretisch ist dieser Effekt zwar möglich, jedoch ist er zu klein um nachweisbar zu sein. Der zweite Mechanismus, Ausrichtung der Domänen durch Defektwanderung und gegenseitige Auslöschung, konnte an dem Blockcopolymer PS-PMMA anhand von TEM-Querschnitten der ausgerichteten Probe experimentell demonstriert werden. Die Querschnitte wiesen charakteristische Defekte wie  $+1/2$  und  $-1/2$  Disklinationen auf. Dieser vorgestellte Mechanismus weist fundamentale Ähnlichkeiten zum Mechanismus für smektische-A Flüssigkristalle im elektrischen Feld auf [173]. Die Ähnlichkeiten sind auf die identischen Rotations- und Translationssymmetrien der lamellaren

---

<sup>1</sup> Ergebnisse aus diesem Kapitel wurden veröffentlicht in Referenz [155].

Blockcopolymerstruktur zurückzuführen, die mit der erwähnten Flüssigkristallphase identisch ist. Böker untersuchte das Blockcopolymer Poly(styrol)-*b*-poly(isopren) im Volumenmaterial in einer Toluollösung [92]. Hier konnten mittels in-situ SAXS-Messungen zwei Mechanismen identifiziert werden, die den Orientierungsvorgang bestimmen. In einem schwach phasenseparierten System (niedrige Konzentration oder hohe Temperatur) herrscht die Wanderung von Korngrenzen vor. Das bedeutet, dass die Domänen aufbrechen und an den entsprechenden Stellen Nukleationskeime entstehen, welche sich ausbreiten (engl.: nucleation and growth). Als Nukleationskeime können sowohl strukturelle Defekte als auch thermische Fluktuationen dienen. Onuki und Fukada wiesen darauf hin, dass Ondulationsinstabilitäten in Lamellen unter einem elektrischen Feld nur entstehen und somit Domänen aufbrechen, wenn der Winkel zwischen der Lamellenebene und dem elektrischen Feldvektor groß genug ist [174]. Somit ist nicht nur die Defektdichte sondern auch der Grad der Orientierung und der Winkel zwischen den Mikrodomänen und dem elektrischen Feldvektor für diesen Mechanismus entscheidend. In einer stark phasenseparierten Probe (hohe Konzentration oder niedrige Temperatur) wird die so genannte Rotation von einzelnen Körnern beobachtet. Dieser Prozess ist mit der Wanderung und Auslöschung von Defekten gleichzusetzen. Die Rotation der Körner beruht auf der Bewegung von Defekten und sollte deshalb stark von der Defektdichte abhängen. Schmidt untersuchte dasselbe System weiterführend mittels in-situ SAXS-Messungen und konnte zeigen, dass die Anfangsorientierung des Polymers eine entscheidende Rolle spielt [175]. In einem hochgeordneten System, wo lamellare Blockcopolymere sich parallel zu den Kondensatorplatten und senkrecht zum elektrischen Feldvektor anordnen, findet eine Wanderung von Korngrenzen statt. In schwach geordneten Systemen findet bevorzugt die Rotation von einzelnen Körnern statt. Dieser Prozess erfolgt relativ schnell im Vergleich zur Wanderung von Korngrenzen. Die experimentellen Ergebnisse wurden zudem von Simulationsergebnissen gestützt.

Werden dünne Polymerfilme dem elektrischen Feld ausgesetzt, so müssen Grenzflächeneffekte zwischen dem Polymerfilm und dem Substrat berücksichtigt werden. Sowohl lamellare als auch zylindrische Blockcopolymerstrukturen lagern sich bevorzugt parallel zum Substrat an, da diese Orientierung die Grenzflächenenergie

herabsetzt. Sowohl bei einer nicht planaren Elektrodengeometrieordnung (Elektroden sind übereinander) als auch einer planaren, ist eine gewisse Feldstärke notwendig, um die Strukturen parallel zum elektrischen Feld anzuordnen [145, 176].

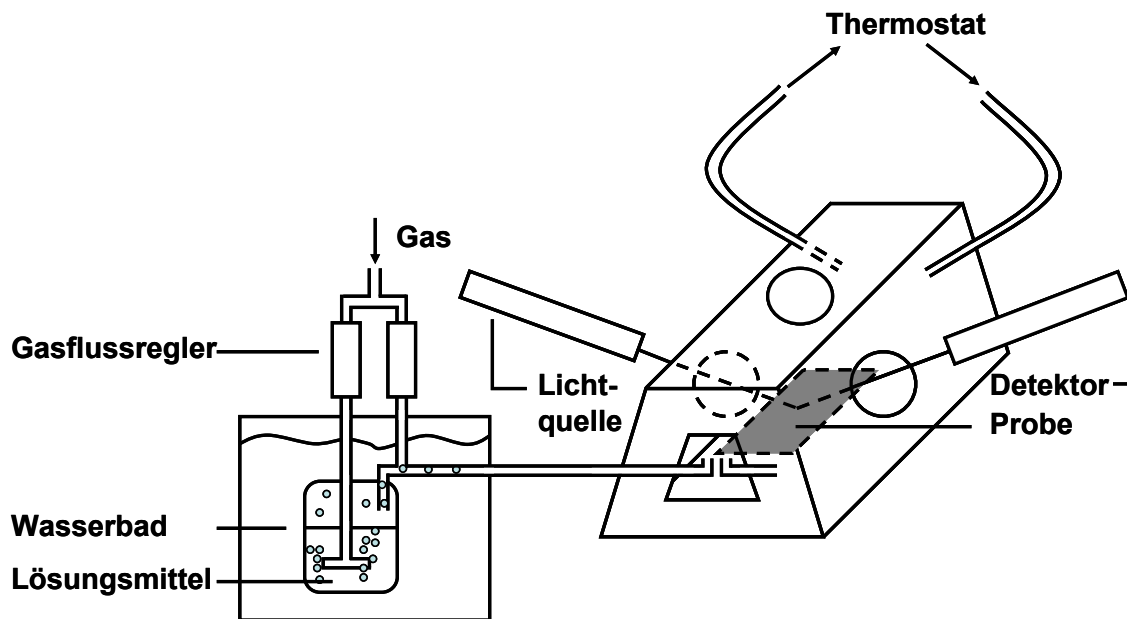
Die vorher genannten Experimente zur Beschreibung des Reaktionsmechanismus erfolgten alle im Volumenmaterial in Lösung und nutzten in-situ SAXS-Messungen im reziproken Raum. In dieser Arbeit wurde der Reorientierungsmechanismus im dünnen Film unter Tempern im Lösungsmitteldampf und unter hohen elektrischen Feldern für das Polymer SHM vom ungeordneten Zustand aus untersucht. Die benutzte Messmethode beruht auf einem modifiziertem AFM, mit welchem so genannte quasi in-situ Messungen durchgeführt werden können. Quasi in-situ AFM wurde das erste Mal erfolgreich beim Plasmaätzen von dünnen Polymerfilmen eingesetzt [177, 178]. Die Methode erlaubt die Repositionierung der AFM-Messspitze an einer spezifischen Probenstelle nach einer ‚ex-situ‘ Behandlung. Die laterale Verschiebung der Messspitze findet mit hoher Genauigkeit statt.

Kapitel 6.1 beschäftigt sich mit dem Quellverhalten des Blockcopolymers, um geeignete Versuchszeiten im Lösungsmitteldampf zu ermitteln. Kapitel 6.2 beschreibt die Methode und den experimentellen Aufbau des quasi in-situ AFM's. Im darauf folgenden Kapitel 6.3 wird die weiterführende Datenverarbeitung beschrieben, während im Kapitel 6.4 auf den Mechanismus der Reorientierung eingegangen wird. Das Kapitel 6.5 stellt den Einfluss des elektrischen Feldes auf die Defektgeschwindigkeit dar.

## 6.1 Quellverhalten von SHM im Chloroformdampf

Um geeignete Zeiten für das Tempern des Blockcopolymerfilmes SHM im Lösungsmitteldampf zu erhalten, wurde die Kinetik für das Quellen des Polymers in Chloroform durch spektroskopische in-situ Ellipsometrie untersucht. Dazu wurden die Polymerfilme in einer speziell entwickelten Dampfdruckzelle getempert [124]. Eine Schemazeichnung des experimentellen Aufbaus ist in Abbildung 6.1 gezeigt.





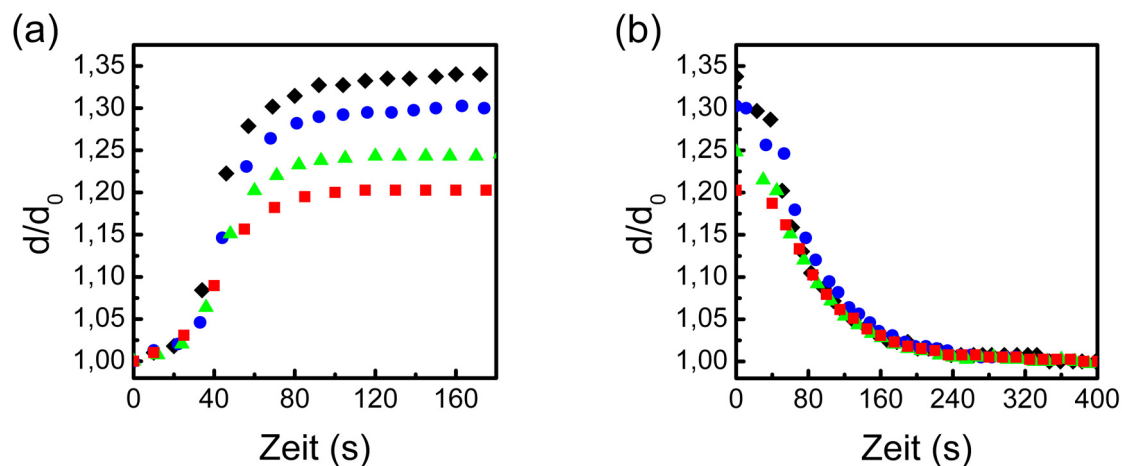
**Abbildung 6.1:** Schematischer Aufbau der Ellipsometerzelle und der Apparatur zum Tempern des Polymerfilmes im Lösungsmitteldampf.

Die Probe wird in die Mitte der Probenkammer gelegt. An den Seitenwänden dieser Kammer befinden sich kreisrunde Glasfenster. Die Ellipsometerarme werden auf einen Winkel von  $65^\circ$  eingestellt. Einfallendes und reflektiertes Licht kann dann die Fenster senkrecht durchlaufen, so dass die Transmission von senkrecht und parallel polarisiertem Licht gleich groß ist. Das Glasfenster über der Probe (Zellendecke) dient zur Justage der Höhe und des Verkipfungswinkels der Reflexionsebene. Die Probe wird mit Hilfe eines Durchflussthermostaten temperiert. Im Boden der Probenzelle befinden sich eingefräste Windungen, durch diese das temperierte Wasser fließen kann. An der aufschraubbaren Zellenvorwand befinden sich zwei dünne Rohre, die zur Probenkammer führen. Durch das eine kann Lösungsmitteldampf kontrolliert durchgeleitet werden, durch das andere kann der Lösungsmitteldampf abgeführt werden. Das kontrollierte Tempern im Lösungsmitteldampf erfolgt nach dem im Abschnitt 3.2.3 beschriebenen Prinzip. Um den Lösungsmitteldampf nach Ende des Quellversuches zu entfernen, wurde Argongas durch die Probenzelle geleitet.



Die Messwerte der gequollenen Polymerfilme wurden mit dem gleichen Modell, wie bei den trockenen Filmen verwendet, angepasst (siehe Abschnitt 3.4.4). Dies gilt unter der Annahme, dass sich das Lösungsmittel bei allen Dampfdrücken homogen im Polymerfilm verteilt. Dadurch ändert sich die Dicke des Polymerfilmes homogen und dementsprechend auch der Brechungsindex.

Die Filme wurden in der Probenzelle zuerst im trockenen Zustand vermessen. Danach wurden sie bei einer Probentemperatur von 21 °C und einer Lösungsmitteltemperatur von 18 °C bei einem Dampfdruck von  $0,7 p_{sat}$  -  $1,0 p_{sat}$  mit Chloroformdampf getempert. Die Zunahme der Schichtdicke beim Quellen wurde in-situ zeitabhängig gemessen, bis sich eine Gleichgewichtsfilmdicke eingestellt hatte. Die Gleichgewichtsfilmdicke ist diejenige Filmdicke, ab der der Polymerfilm unter Tempern im Lösungsmitteldampf nicht mehr weiter anquillt. Der so gequollene Polymerfilm wurde nach dem Quellen mit Argongas getrocknet. Die Abnahme der Filmdicke des Polymerfilmes wurde auch beim Trocknen zeitabhängig studiert. In Abbildung 6.2 ist das Quellverhalten des Polymers SHM im Chloroformdampf und auch das Verhalten beim Trocknen mit Argon als Funktion der Zeit dargestellt. Zu beachten ist, dass die Filme mit Argon getrocknet wurden. Die verschiedenen Farben der jeweiligen Trocknungskurven bezeichnen den Dampfdruck, der beim Quellen des Polymerfilmes vorherrschte. In der grafischen Darstellung wurde der Quotient aus der Filmdicke  $d$  im gequollenen Zustand und der Filmdicke  $d_0$  im trockenen Zustand gegen die Zeit bei vier verschiedenen Dampfdrücken aufgetragen. Der Abbildung 6.2 (a) kann entnommen werden, dass das Polymer umso stärker anquillt, je höher der Dampfdruck ist. Bei einem Dampfdruck von  $1,0 p_{sat}$  quillt der Film um das 1,34fache seiner ursprünglichen Filmdicke von 39 nm auf 52 nm an. Im Vergleich dazu quillt er bei einem Dampfdruck von  $0,7 p_{sat}$  um das 1,2fache seiner ursprünglichen Filmdicke von 39 nm auf 47 nm an. Weiterhin wird deutlich, dass der Film beim Sättigungsdampfdruck  $p_{sat}$  nach zwei Minuten seine Gleichgewichtsfilmdicke erreicht. In Abbildung 6.2 (b) ist die Trocknungskurve des Polymers SHM von der gequollenen Filmdicke zur Ursprungsfilmdicke als Funktion der Zeit gezeigt.



**Abbildung 6.2:** Quellverhalten des Polymers SHM im Chloroformdampf (a) und Verhalten beim Trocknen mit Argon (b) als Funktion der Zeit. Der Parameter  $d$  bezeichnet die gequollene Filmdicke,  $d_0$  die Filmdicke des Polymers im trockenen Zustand. Die Messungen erfolgten in (a) bei vier verschiedenen Dampfdrücken:  $\blacksquare$   $0,7 p_{sat}$   $\blacktriangle$   $0,8 p_{sat}$   $\bullet$   $0,9 p_{sat}$   $\blacklozenge$   $1,0 p_{sat}$ . Die Farbwahl in (b) repräsentiert den Dampfdruck beim Quellen des jeweiligen Polymerfilmes.

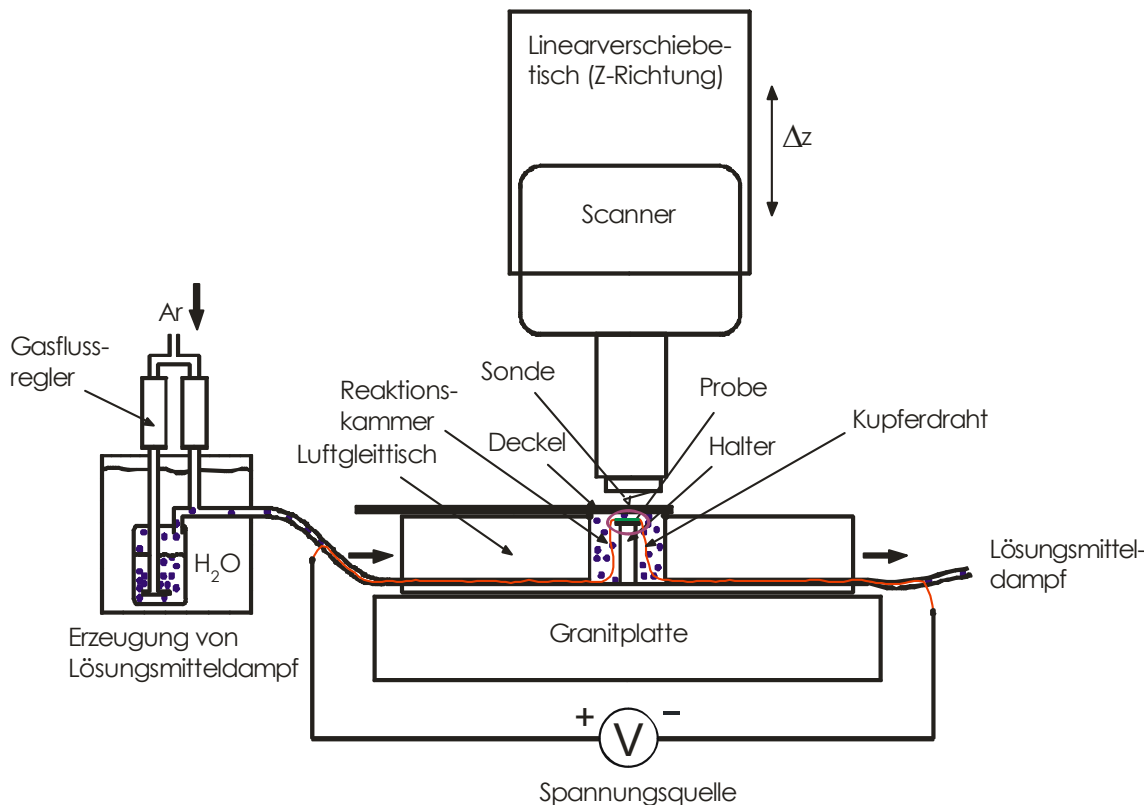
Die Ursprungsfilmdicke (Dicke des Polymers im trockenen Zustand) wird innerhalb von ein fünf Minuten erreicht. Unabhängig von der Vorbehandlung (Quellen bei verschiedenen Dampfdrücken) verläuft der Trocknungsprozess gleich. Um geeignete Temperzeiten für die quasi in-situ Experimente unter elektrischem Feld zu wählen, wurden die Quell- und Trocknungskurven als Grundlage genommen. Da die Gleichgewichtsfilmdicken sowohl aus dem trockenen Zustand zum gequollenen Zustand und umgekehrt erst nach ein paar Minuten erreicht werden, wurden die Temperzeiten für die quasi in-situ Experimente unter elektrischem Feld länger gewählt. Dadurch wurden wohl definierte Bedingungen während des Ausrichtungsprozesses festgelegt. Für das Tempern im Lösungsmitteldampf wurden Zeiten  $\geq 5$  min gewählt, während das Trocknen unter Argongas eine Zeitdauer von acht Minuten in Anspruch nahm.

## 6.2 Quasi in-situ AFM

In dieser Arbeit wurde der Reorientierungsmechanismus im dünnen Polymerfilm aufgeklärt. Die Reorientierung erfolgte unter Tempern im Lösungsmitteldampf und unter gleichzeitigem Anlegen eines elektrischen Feldes der Stärke  $15 \text{ V}/\mu\text{m}$  vom ungeordneten zum hochgeordneten Zustand. Für diese Studie wurde ein modifiziertes AFM mit einer neu entwickelten quasi in-situ AFM-Messkammer benutzt. Die quasi in-situ Methode macht es möglich ein und dieselbe Stelle auf einer Fläche von  $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ , vor und nach jedem Behandlungsschritt zu untersuchen. Die Behandlung der Probe erfolgt ex-situ, während die Probe in der Reaktionskammer während der ganzen Messserie in-situ verbleibt. Aufgrund des hohen elektrischen Feldes ist es nicht möglich den Reorientierungsmechanismus in-situ zu verfolgen. Das elektrische Feld würde Abbildungsartefakte aufgrund von zusätzlichen Kräften zwischen Messsonde und Probe erzeugen. Ferner könnte das hohe elektrische Feld das Mikroskop durch Funkenüberschläge zerstören und den Messkopf beschädigen. Der Vorteil der quasi in-situ Methode ist, dass die Sondenspitze und empfindliche AFM-Teile z.B. Scanner durch die Behandlung nicht beschädigt werden. Nur die Probe wird der Behandlungsprozedur ausgesetzt. Somit bleibt die Qualität der Bilder erhalten. Ein weiterer Vorteil der Methode zur ex-situ Behandlung ist der Zeitaufwand. Dadurch dass keine Repositionierungsprozeduren stattfinden müssen, ist dieser minimiert. Ebenso ist der Nutzer nicht auf eine markante Probengegend angewiesen, die dazu dient dieselbe Stelle wieder zu finden und den Nachteil hat, dass sie nach einer Behandlung die charakteristische Gestalt ändern kann oder ganz verschwindet. Im Gegensatz dazu ist die Position der Probe nach einer quasi in-situ Behandlung sehr stabil und erfordert somit keine markante Probengegend. Bei der hier vorgestellten Methode beläuft sich der laterale Fehler im Nanometerbereich und nicht wie bei der ex-situ Behandlung im Mikrometerbereich. Somit wird die Messsonde weniger belastet, da keine großen Flächen ( $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ ) abgerastert werden müssen um die Probenstelle zu finden. Dies führt dazu, dass eine Messsonde eine ganze Behandlungsserie benutzt werden kann, ohne Auflösungsverluste während der Messung in Kauf nehmen zu müssen.

Es soll nun der in dieser Arbeit verwendete Messaufbau näher beschrieben werden. Der Messaufbau setzt sich einerseits aus dem modifizierten AFM (quasi in-situ AFM) und

der Einheit zur Erzeugung von Lösungsmitteldampf und elektrischem Feld zusammen. Ein schematisches Bild des Aufbaus ist in Abbildung 6.3 gezeigt.



**Abbildung 6.3:** Schematischer quasi in-situ AFM-Aufbau (Filmreferenz auf CD: „quasi\_in-situ\_Prinzip“).

### Modifiziertes AFM

Zunächst soll das quasi in-situ AFM näher beschrieben werden. Ein herkömmliches AFM besitzt einen Luftgleittisch (engl.: chuck), der zur Halterung von Proben, wie z.B. Siliziumwafern dient. Wie der Name vorgibt ist dieser Tisch luftgelagert, um eine möglichst reibungsfreie Bewegung in xy-Richtung zu ermöglichen. Um eine ungewollte Belüftung des Tisches während des gesamten Experimentes auszuschalten, wurde der im AFM eingebaute Luftgleittisch (DIMENSION™ 3100) durch einen neu konstruierten Luftgleittisch aus Messing ersetzt. Nach der Wahl einer geeigneten

Probenstelle durch Bewegung des Luftgleittisches in der xy-Ebene, kann im Gegensatz zum Standardluftgleittisch der neu eingebaute Luftgleittisch in den so genannten ‚lock-mode‘ gebracht werden. In diesem Zustand wird er durch eine externe Vakuumpumpe fixiert. Die Vakuum- bzw. Luftleitung ist an dem Luftgleittisch verbunden, so dass zwischen der externen Vakuumpumpe und dem DIMENSION™ 3100 Controller hin und her geschaltet werden kann. Der Umschaltprozess wird durch einen Computer kontrolliert. Wird der Tisch während des Experimentes fixiert, so wird eine nicht gewollte Belüftung des Tisches während dem aufeinander folgenden Messen (scannen) und der Probenbehandlung verhindert. Somit wird gewährleistet, dass die Probe während der gesamten Messung stabil bleibt. Der Luftgleittisch besitzt einen rechteckigen Ausschnitt für die Reaktionskammer. Die Reaktionskammer besteht aus einer Glaskeramik (Macor der Fa. RS Components, Deutschland) und wird mit Hilfe von Klammern am Tisch fixiert (siehe Abbildung 6.4).

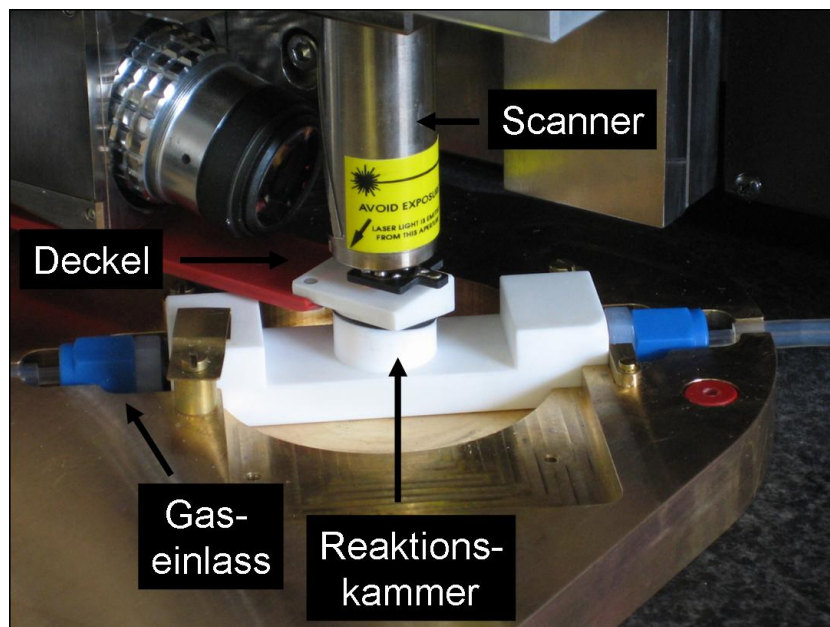


Abbildung 6.4: Foto der quasi in-situ Reaktionskammer.

In der Reaktionskammer befindet sich ein Steg, auf dem die zu untersuchende Probe befestigt wird. Die Probenkammer kann mit Hilfe einer speziellen Verschließvorrichtung, einer Seiltrommel an der ein Hebelarm montiert ist, geschlossen werden. Seitliche Durchführungen der Reaktorkammer dienen zum Ein- und Auslass der Prozessgase und der elektrischen Kontakte.

### **Erzeugung von Lösungsmitteldampf und elektrischem Feld**

Für die Experimente im elektrischen Feld wurde ein Aufbau zur kontrollierten Erzeugung von Lösungsmitteldampf (Kapitel 3.2.3) und eine Spannungsquelle, an die quasi in-situ Reaktionskammer angeschlossen. In Abbildung 6.5 ist ein Schemabild des Aufbaus gezeigt. Es wird ein Gasstrom durch ein Lösungsmittel, welches sich in einer temperierten Metallflasche befindet, geleitet. Über ein Nebenstromrohr kann ein weiterer Gasstrom geleitet werden, und somit die Verdünnung vor der Reaktionskammer eingestellt werden. Mittels zweier Gasflussregler wird der jeweilige Gasstrom mit einer Genauigkeit von  $0,01 \text{ cm}^3/\text{min}$  kontrolliert. Der so erzeugte Lösemitteldampf wird durch temperierte Leitungen (Verhinderung der Kondensation) in die quasi in-situ Reaktionskammer eingelassen. Zur Erzeugung des elektrischen Feldes dient eine ORTEC 556 Spannungsquelle, deren Ausgang während des Prozessablaufes über ein Relais zum Ein- und Ausschalten des elektrischen Feldes computergesteuert wurde. Die elektrische Kontaktierung der Probe erfolgte mittels zweier Kupferdrähte ( $60 \text{ }\mu\text{m}$  Durchmesser), welche innerhalb der Prozessgasschläuche in die Reaktorkammer geführt und mit Silberleitpaste auf die Elektroden geklebt wurden. Bei der Behandlung ist das elektrische Feld eingeschaltet. Wird die Probe mit dem AFM vermessen, so darf an der Probe kein elektrisches Feld mehr anliegen, weshalb dieses während dieser Zeit ausgeschaltet wird.

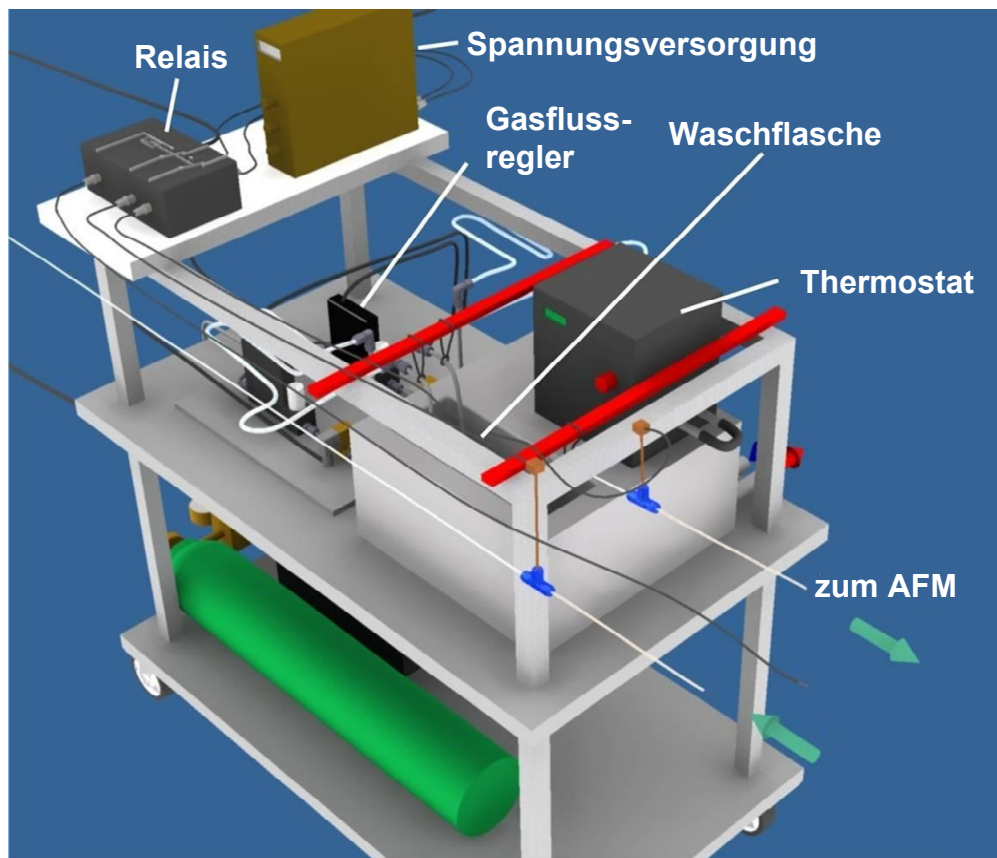


Abbildung 6.5: Aufbau zur Erzeugung von Lösungsmitteldampf mit Spannungsquelle.

### Prozessführung

Der quasi in-situ Behandlungsprozess wird im Folgenden beschrieben. Als erstes wird die Probe (Elektrode mit Polymerfilm) an den Steg in der Reaktionskammer mittels Silberleitpaste befestigt. Dann wird der Aufbau zur Herstellung von Lösemitteldampf und die Spannungsquelle an die quasi in-situ Reaktionskammer angeschlossen. Im nächsten Schritt können die Kupferdrähte, welche durch den Gaseinlass und den Gasauslass geführt werden, an die Elektrode mit Silberleitpaste befestigt werden. Der Luftgleittisch wird in der xy-Ebene bewegt und unter dem Messkopf platziert. Nachdem eine spezifische Probenstelle zwischen den Elektroden gewählt wurde, wird der Luftgleittisch in den Sperrmodus (engl.: lock mode) versetzt und somit fixiert. Der Messkopf wird ca. 8 mm in +z-Richtung in Bezug zur Probe verfahren. Nun wird die

Reaktionskammer mit dem beweglichen Deckel geschlossen. Es wird mit einem Gasflussregler ein Fluss von  $56 \text{ cm}^3/\text{min}$  eingestellt, wobei das Gas Argon nicht durch die Lösemittelflasche hindurchgeht. Somit wird nur Argon durch die Reaktionskammer geleitet. Mit einem Gasflussmesser, welcher nach dem Gasauslass montiert ist, wird festgestellt, ob der eingestellte Gasfluss am Gasauslass noch vorliegt. Der Messkopf befindet sich 8 mm über der Probe und der Deckel ist geschlossen. Es werden 100 % des Argonstroms durch eine mit Chloroform gefüllte Waschflasche bei einem Gesamtfluss von  $56 \text{ cm}^3/\text{min}$  geleitet, und die Probe wird dem Chloroformdampf ausgesetzt. Während der Behandlung der Probe liegt eine Spannung von  $15 \text{ V}/\mu\text{m}$  an den Elektroden an. Nach einer bestimmten Behandlungsdauer wird der Lösemitteldampf bei angelegtem elektrischen Feld entfernt, um die Struktur ‚einzufrieren‘. Dies erfolgt indem ein Fluss aus purem Argon über die Probe geleitet wird. Anschließend wird die Spannung ausgeschaltet und der Deckel geöffnet. Der AFM-Messkopf wird an die Probe angenähert, indem er in -z-Richtung gefahren wird, und das Bild wird aufgenommen. Diese Prozedur wird mehrere Male wiederholt. Nach jedem Behandlungsschritt (makroskopische Zurücknahme der Messsonde, Probenbehandlung, Messsondenannäherung) bestand eine laterale Verschiebung von  $\pm 100 \text{ nm}$  zwischen den AFM-Bildern, bei einer konstant gehaltenen Abtastfläche von  $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ . Dieser Fehler wurde im ersten Schritt durch Verschieben der Messsonde (engl.: offset) korrigiert. Die Feinkorrektur erfolgte nach der im Kapitel 6.3 beschriebenen Methode. Der Fehler ist auf das Spiel des motorisierten Linearverschiebetisches zurückzuführen, beim Wegfahren von der Probe und beim Annähern an die Probe. Weiterhin führt die Bewegung des Linearverschiebetisches zu Verzerrungen im Bild. Weitere Ursachen, die einen negativen Einfluss auf die Positionsstabilität haben, sind das Driften des Scanners und die thermische Expansion des Mikroskops.



### 6.3 Bilderserien (Filme)

Es wurden mehrere  $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$  große AFM-Bilder an der gleichen Probenstelle mit einer Auflösung von  $1024 \times 1024$  Pixel aufgenommen. Ziel war es, die Reorientierung an einer spezifischen Stelle zeitaufgelöst zu verfolgen, indem aus den  $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$  großen Bildern ein kleiner Ausschnitt gewählt wurde. Da es Driften und Verzerrungen zwischen den einzelnen Bildern gab, aus den im Kapitel 6.2 genannten Gründen, mussten die Bilder mit speziellen Programmen nachbearbeitet und entzerrt werden. Als erstes wurden die Bilder, hier wurden die Phasenbilder verwendet, als tif-Format gespeichert. Im nächsten Schritt wurden die Farbbilder mit dem Programm Corel PHOTO-PAINT X3 in 8-bit-Graustufenbilder umgewandelt, bei denen jede Graustufe einem Phasenwert entspricht. Anschließend wurde der Kontrast der Bilder mit Hilfe eines Matlab-Programms angepasst. Die lateralen Verschiebungen wurden im ersten Schritt durch Maximierung der Kreuzkorrelation korrigiert. Hierfür wurde um einen markanten Bezugspunkt (x,y-Koordinaten wurden vorgegeben) eine Rechteckfläche definiert, um diesen Bereich in allen Bildern zu vergleichen. Weiterhin wurde die Größe des Bereiches (um den Bezugspunkt), in dem nach der übereinstimmenden Stelle gesucht wird, definiert. Die Bilder wurden kreuzkorreliert. Dies erfolgte durch Berechnung von Verschiebungen um den Bezugspunkt jeweils vom Vorgängerbild zum darauf folgenden Bild. Die starre lineare Vorregistrierung (Registrierung: Bei der Registrierung wird eine Darstellung der Abweichung gesucht, die ein Bild in ein anderes überführt.) führte dazu, dass die Bilder gegeneinander verschoben waren. Wird die Originalgröße der Bilder während der Registrierung beibehalten, so werden die meisten Bilder aus dem Anfangsanzeige Fenster verschoben und Informationen gehen verloren. Um dies zu verhindern wurde um jedes Bild ein Rand hinzugefügt, welcher mit Nullen (entspricht einem schwarzen Rand) gefüllt wurde. Um die nicht linearen Bildverzerrungen zu reduzieren bzw. zu eliminieren wurden diese mit einem Matlab-Programm, basierend auf der nichtlinearen krümmungsbasierenden Registrierung, bearbeitet [179]. Mathematisch wird bei der nichtlinearen Registrierung ein Verrückungsfeld gesucht, so dass der Abstand zwischen einem Referenzbild und dem betrachteten Bild minimal wird. Als Maß für die Distanz zwischen Referenzbild und dem betrachteten Bild wird die Summe der kleinsten Fehlerquadrate (engl.: sum of

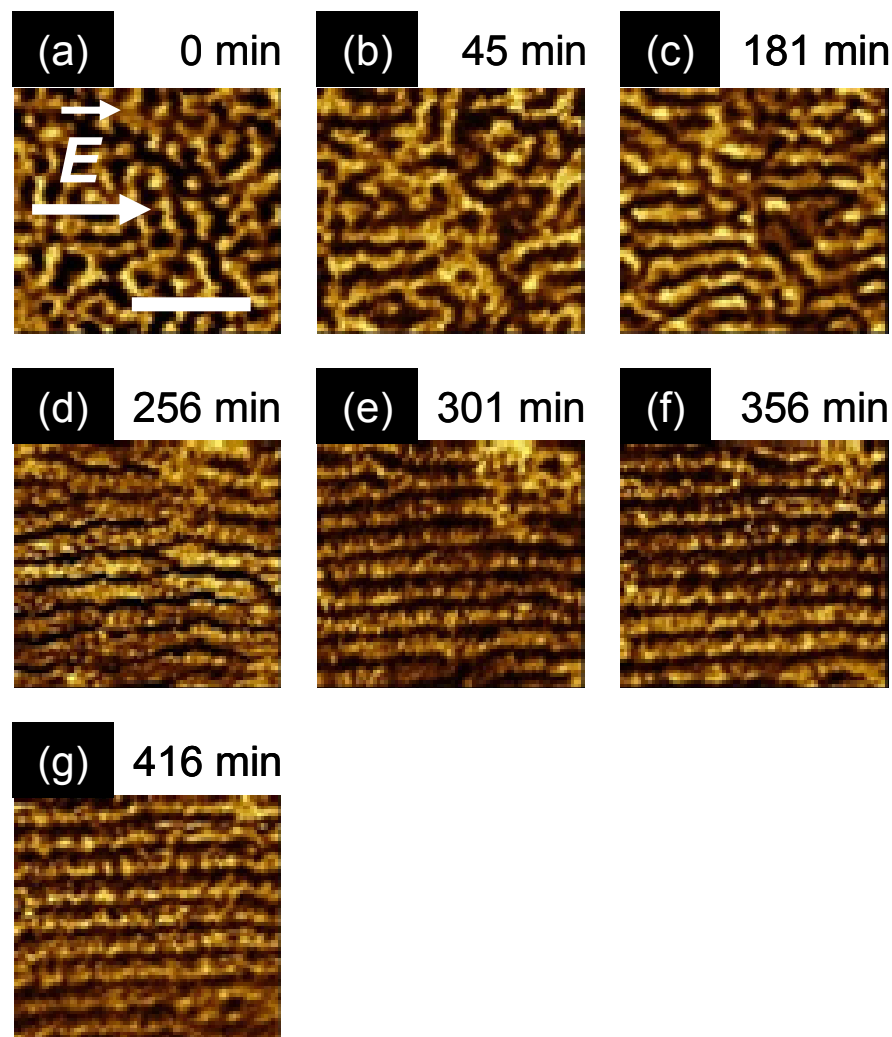
squared differences) gewählt. Da die Minimierung der Summe der kleinsten Fehlerquadrate zu keiner einheitlichen Lösung führt, wird ein gewichteter Regularisierungsfaktor, der das Verschiebungsfeld glättet, hinzugefügt. Um das Verschiebungsfeld als Funktion von der Distanz zwischen den Bildern und dem gewichteten Regularisierungsfaktor zu bestimmen, werden mit Hilfe der Variationsrechnung partielle Differenzialgleichungen aufgestellt. Diese können numerisch gelöst werden [180, 181]. In dieser Registrierung wurden Bilderserien gleichzeitig registriert.

Aus den nichtlinear registrierten Bildern wurden im dritten Schritt mit dem Programm Corel PHOTO-PAINT X3 spezifische Stellen aus der Bildfolge ausgeschnitten. Mit dem Programm Gwyddion wurden die 8-bit-Graustufenbilder in der Farbe Gold angefärbt. Im letzten Schritt wurde jeweils eine ausgeschnittene Bildsequenz mit dem Programm Corel PHOTO-PAINT X3 zu einem Film zusammengefügt.

## 6.4 Mechanismus der Reorientierung

Um den Mechanismus der Reorientierung für das Polymer SHM im elektrischen Feld als Funktion der Zeit mittels AFM zu studieren, wurde die im Kapitel 6.2 beschriebene quasi in-situ Kammer verwendet. Die Untersuchung der Reorientierung erfolgte mit Elektroden des Abstandes  $10\text{ }\mu\text{m}$  und einer Höhe von  $55\text{ nm}$ , bei einer angelegten Feldstärke von  $15\text{ V}/\mu\text{m}$ . Die Temperzeiten mit gesättigtem Chloroformdampf unter angelegtem elektrischen Feld wurden im Minutenbereich gewählt, da erst nach ein paar Minuten die Gleichgewichtsfilmdicke von  $52\text{ nm}$  erreicht wurde (siehe Kapitel 6.1). Der Film wurde nach jedem Schritt  $8\text{ min}$  lang unter angelegtem elektrischen Feld mit Argon getrocknet, um die Struktur einzufrieren. In dieser Arbeit werden zwei repräsentative Serien der quasi in-situ Reihe gezeigt. Bei der ersten Serie wurden 22 AFM Bilder (7 Bilder sind gezeigt) auf einer Fläche von  $3\text{ }\mu\text{m} \times 3\text{ }\mu\text{m}$  und einer Pixelzahl von  $1024 \times 1024$  aufgenommen, registriert und aus daraus kleinere Teilbilder ausgeschnitten (Abbildung 6.6). Die zweite Serie besteht aus 15 AFM Bildern auf einer Fläche von  $3\text{ }\mu\text{m} \times 3\text{ }\mu\text{m}$  und einer Pixelzahl von  $1024 \times 1024$ . Auch hier wurden die Bilder registriert und daraus kleinere Teilbilder ausgeschnitten (Abbildung 6.7). Die

Zuweisung der Polymerphasen in den AFM-Phasenbildern erfolgte anhand der Werte für die Young'schen Moduln. PMMA besitzt einen höheren Young'schen Modul als PS, demzufolge ist diese Phase im Phasenbild heller als die PS Phase (bei Raumtemperatur besitzt PMMA ein Young'sches Elastizitätsmodul von 3,3 GPa und PS von 3,0 GPa) [164]. Diese Beobachtung wurde auch in den Referenzen [171, 172] bestätigt.

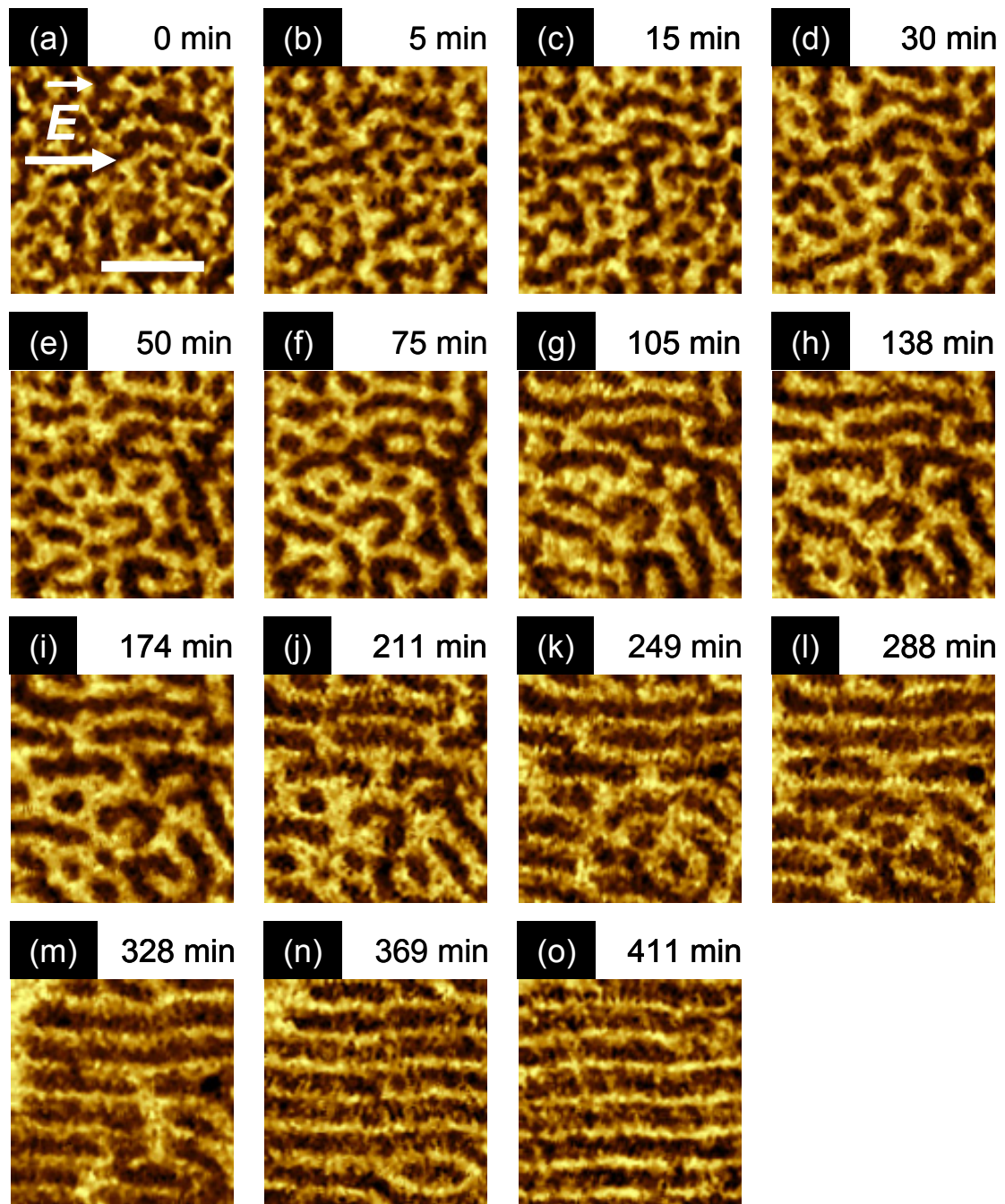


**Abbildung 6.6:** Serie von AFM Phasenbildern, in denen der Übergang von der ungeordneten Struktur (a) zu einer hochgeordneten (g) gezeigt ist. Der Film wurde im gesättigten Chloroformdampf in der quasi in-situ Kammer bei einer Feldstärke von  $15 \text{ V}/\mu\text{m}$  getempert. Der Skalierungsbalken in (a) entspricht einer Länge von  $200 \text{ nm}$  (Filmreferenz auf CD: „quasi\_in-situ\_Serie\_1“).

Das Lösungsmittel Chloroform ist ein gutes Lösungsmittel für PS und PMMA [165] und ein schwach selektives für den PMMA Block [166]. Da PMMA in Chloroform stärker quillt als PS, erscheint PMMA im Höhenbild dünner. Um die Orientierungskinetik quantitativ zu beschreiben wurde der Ordnungsparameter  $P_2$  für jedes Bild der quasi in-situ Serien bestimmt (Berechnung siehe Gleichungen 5.2 und 5.3). Für die zweite Serie wurde der Verlauf des Ordnungsparameters mit der Kinetik der Defektentwicklung (Tori, offene Enden) verglichen. Obwohl automatisierte Zählung der Defekte möglich ist, wurden diese manuell ausgezählt, da dies zuverlässiger ist [182]. Die Genauigkeit einer automatisierten Zählung der Defekte hängt von der Bildqualität ab und ist sogar nach einer Fourier Filterung nicht exakt (Nichtdefekte werden als Defekte erkannt).

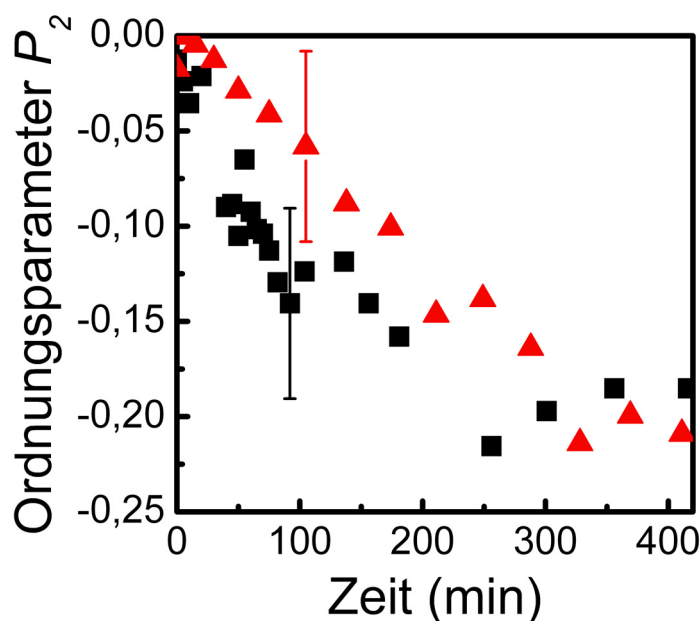
In Abbildung 6.6 und Abbildung 6.7 ist die zeitliche Entwicklung von einer ungeordneten Struktur (Abbildung 6.6 (a)/Abbildung 6.7 (a)) zu einem hochgeordneten und defektfreien Streifenmuster (Abbildung 6.6 (g)/Abbildung 6.7 (o)) unter elektrischem Feld gezeigt. Das Streifenmuster stellt stehende Lamellen dar. Der Verlauf des Ordnungsparameters  $P_2$  als Funktion der Zeit und die zeitliche Entwicklung von einer ungeordneten Struktur zu einem hochgeordneten Streifenmuster werden für die Bilderserie aus Abbildung 6.7 exemplarisch diskutiert.

Die ersten Anzeichen einer Vorzugsrichtung der stehenden Lamellen parallel zum elektrischen Feldvektor können in Abbildung 6.7 (h) nach 138 min Tempern gesehen werden (45 min in Abbildung 6.6 (b)). Der Beginn der zunehmenden Ordnung bzw. Beginn der Ausrichtung der Lamellen parallel zum elektrischen Feldvektor spiegelt sich in der Abnahme des Ordnungsparameters wider (Abbildung 6.8). Nach 138 min Tempern (Abbildung 6.7 (h)), erreicht der Ordnungsparameter 42 % seines endgültigen Wertes (nach 45 min in Abbildung 6.6 (b)) und nach 288 min (Abbildung 6.7 (l)) ist dieser auf einen Wert von  $P_2 = -0,16$  gefallen, was ca. 79 % des Endwertes entspricht.



**Abbildung 6.7:** Serie von AFM Phasenbildern, in denen der Übergang von der ungeordneten Struktur (a) zu einer hochgeordneten (o) gezeigt ist. Der Film wurde im gesättigten Chloroformdampf in der quasi in-situ Kammer bei einer Feldstärke von  $15 \text{ V}/\mu\text{m}$  getempert. Der Skalierungsbalken in (a) entspricht einer Länge von  $150 \text{ nm}$  (Filmreferenz auf CD: „quasi\_in-situ\_Serie\_2“).

Die Höhe des Wertes von  $P_2$  nach 288 min deutet an, dass ein Großteil der Lamellen parallel zum elektrischen Feldvektor orientiert ist, was auch Abbildung 6.7 (l) entnommen werden kann. (Für die erste Serie erfolgt dieser Schritt nach 181 min; Abbildung 6.6 (c)). Die AFM Bilder zeigen weiter, dass Defekte an den Korngrenzen der Lamellen, parallel zum elektrischen Feldvektor orientiert sind (siehe Abbildung 6.7 (j)). Nach weiterem Tempern ( $t = 328$  min - 411 min; Abbildung 6.7 (m)-(o)) sinkt die Defektdichte erheblich (erste Serie:  $t = 256$  min - 356 min; Abbildung 6.6 (d)-(f)). In diesem Stadium kann die Bewegung der Defekte (Disklinationen und Dislokationen) verfolgt werden. Nach 411 min (Abbildung 6.7 (o)) Tempern wird eine defektfreie Struktur erzielt (416 min in Abbildung 6.6 (g)).



**Abbildung 6.8:** Abnahme des Ordnungsparameters  $P_2$  (entspricht Zunahme der Ordnung) als Funktion der Zeit für alle Bilder der quasi in-situ AFM Serie. Die mit ■ gekennzeichneten Messwerte entsprechen den Ordnungsparametern für die AFM quasi in-situ Serie aus Abbildung 6.6, und die mit ▲ gekennzeichneten entsprechen der quasi in-situ Serie aus Abbildung 6.7. Der Fehler für den Ordnungsparameter ist exemplarisch für einen Messpunkt dargestellt (Erklärung siehe Text).

Der Ordnungsparameter  $P_2$  besitzt für beide Serien nach vollständiger Ausrichtung einen Wert von  $P_2 = -0,21$  (Abbildung 6.8). Der Verlauf des Ordnungsparameters als Funktion der Zeit kann innerhalb des Fehlerbereiches als kontinuierlicher Abfall beschrieben werden.

Trotz gleicher Versuchsbedingungen bzw. gleicher Behandlung existieren zeitliche Unterschiede zwischen den beiden vorgestellten quasi in-situ Serien. Der Grund hierfür liegt in den unterschiedlichen Behandlungsintervallen. Die in Abbildung 6.6 vorgestellte Serie besitzt mehr Quell- und Trocknungsschritte als die in Abbildung 6.7 gezeigte Serie. Die Umorientierung der Domänen für die Serie aus Abbildung 6.7 erfolgt langsamer, da die Behandlungszeiten zwischen den einzelnen Bildern kürzer sind. Diese Tatsache führt zu einer Zeitverschiebung zwischen den beiden vorgestellten quasi in-situ Serien (Abbildungen 6.6 und 6.7).

Der Idealwert von  $P_2 = -0,5$ , welcher einer perfekten Ausrichtung der Lamellen parallel zum elektrischen Feldvektor zugeordnet werden kann, wurde während der Experimente nicht erreicht. Vom technischen Standpunkt aus ist der Grund hierfür, der geringe Phasenkontrast zwischen den verschiedenen Polymerphasen. Dieser führt zu einem verrauschten Fourierspektrum und somit zu einem verschlechterten und fehlerbehafteten Wert für  $P_2$  (siehe Abbildung 6.8). Der Fehler für den Ordnungsparameter beträgt  $\pm 0,05$  für einen Wert von  $P_2 = -0,14$  und ist in Abbildung 6.8 exemplarisch für einen Messpunkt dargestellt. Der Verlauf des Ordnungsparameters als Funktion der Zeit ist aus diesem Grund für die beiden quasi in-situ Serien unterschiedlich. Ein weiterer Grund dafür, dass der Idealwert von  $P_2 = -0,5$  nicht erreicht wird ist, dass nach den ersten Schritten der Reorientierung der Lamellen parallel zum elektrischen Feldvektor, der Energiegewinn für die verbesserte Ausrichtung mit kleinerem Winkel zwischen den Lamellen und der elektrischen Feldrichtung kontinuierlich kleiner wird. Demzufolge wird eine, perfekte Ausrichtung' nicht erwartet.

Den quasi in-situ AFM-Bildern kann entnommen werden, dass die elektrisch induzierte Mikrodomänenorientierung in zwei wichtigen Schritten erfolgt. Im ersten Schritt ordnen sich die Lamellen vorzugsweise parallel zu den elektrischen Feldlinien an. Dies erfolgt durch Bruch und Umgestaltung der Mikrodomänen (Abbildung 6.6 (a)-(c)/Abbildung

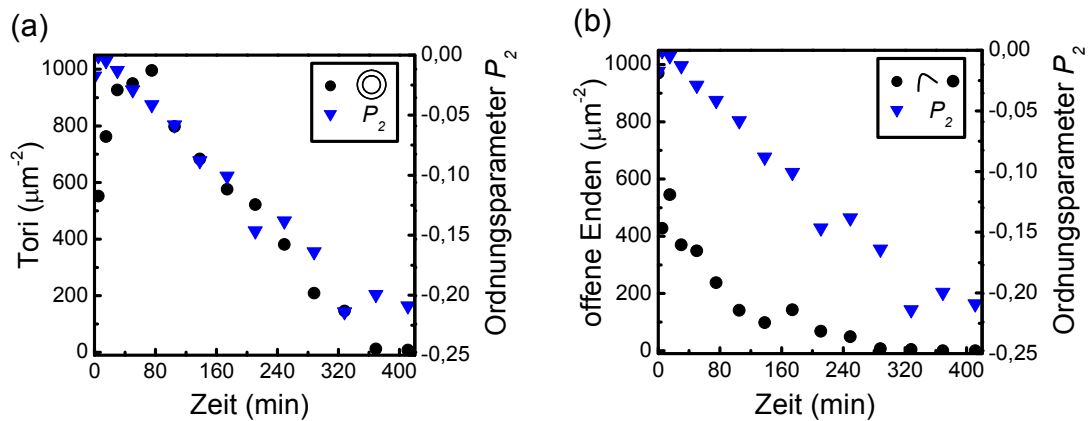
6.7 (a)-(l)). In dieser Phase der Reorientierung ist der Energiegewinn für die Ausrichtung von einer unorientierten Struktur zu einer gut orientierten sehr groß. Wird die Ausrichtung der Domänen parallel zum elektrischen Feldvektor verbessert, so sinkt der daraus resultierende Energiegewinn kontinuierlich mit kleiner werdendem Winkel zwischen den Lamellen und dem elektrischen Feldvektor. In der Endphase der Reorientierung wird eine hochgeordnete Struktur durch Defektwanderung und Auslöschung von Defekten erreicht (Abbildung 6.6 (d)-(g)/Abbildung 6.7 (m)-(o)).

Im Folgenden sollen die zwei Phasen der Reorientierung anhand der Abbildung 6.6 und Abbildung 6.7 erläutert werden. Die erste Phase der Reorientierung kann nur anhand Abbildung 6.7 erklärt werden, da die Zeitintervalle in der Messserie (Abbildung 6.6) nicht fein genug gewählt wurden, und die Reorientierung daher schneller erfolgte. Dieses Stadium der Reorientierung konnte deshalb in der ersten Serie nicht eingefangen werden.

Der Ausgangszustand, welcher ungeordnet ist (Abbildung 6.7 (a)), besitzt viele Defekte. In dieser Arbeit werden die den Mechanismus dominierenden Defekte in ringförmige Strukturen (im Weiteren werden diese Defekte als Tori bezeichnet) und offene Enden unterteilt. Die Tori werden in den AFM Phasenbildern (Abbildung 6.7 (a)-(o)) durch die PMMA-Phase repräsentiert, die heller erscheint als die PS-Phase. Abbildung 6.9 zeigt die Anzahl der Tori (a) und der offenen Enden (b) pro abgerasterter Fläche ( $3\text{ }\mu\text{m} \times 3\text{ }\mu\text{m}$ ) als Funktion der Zeit. Im Ausgangszustand, d.h. nach dem Lackschleudern, sind 910 Tori und 970 offene Enden vorhanden. Nach 5 min Tempern sinkt die Anzahl beider Defekte auf ungefähr die Hälfte (Tori: 552, offene Enden: 428), während sie nach 15 min wieder ansteigt (Tori: 762, offene Enden: 545) und für die Anzahl der offenen Enden ihren Maximalwert erreicht. Im weiteren Zeitverlauf sinkt die Anzahl der offenen Enden exponentiell und erreicht einen Wert von Null nach 369 min. Im Vergleich dazu steigt die Anzahl der Tori bis zu einer Zeit von 75 min an (Tori: 996) und erreicht für diese Zeit den Maximalwert. Als Funktion der Zeit sinkt dann die Anzahl der Tori linear und beläuft sich auf acht nach 411 min Tempern. Wird der Verlauf des Ordnungsparameters  $P_2$  als Funktion der Zeit mit dem zeitlichen Verlauf der Anzahl der Defekte (Tori, offene Enden) verglichen (Abbildung 6.9 (a)-(b)), so ist erkennbar, dass der Verlauf des Ordnungsparameter  $P_2$  als Funktion der Zeit ab der Zeit



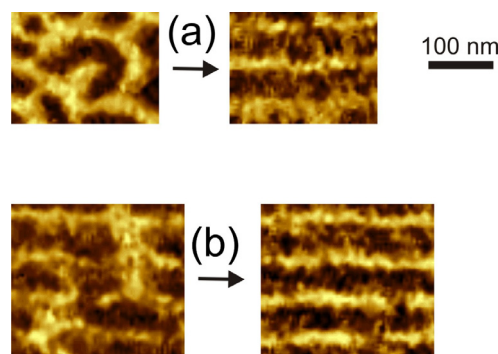
$t = 75$  min mit dem zeitlichen Verlauf der Abnahme der Anzahl ringförmiger Strukturen (linearer Abfall) übereinstimmt. Daraus kann geschlossen werden, dass die Abnahme der Tori der dominierende Faktor für den Verlauf des Ordnungsparameters darstellt. Der Ordnungsparameter verläuft linear ist und nach 328 min konstant. Bei der Bildung von Tori wird die Grenzfläche verringert, wohingegen diese bei offenen Enden vergrößert wird. Die offenen Enden sind energetisch ungünstig und eine Konsequenz des schnellen Einfrierens der Struktur. Dies ist der Grund dafür, dass die Anzahl der Defekte mit offenen Enden im Vergleich zu den Tori bei gleicher Zeit geringer ist und im Verlauf rasch exponentiell abnimmt.



**Abbildung 6.9:** Zeitlicher Verlauf der Defektdichteänderung und des Ordnungsparameters  $P_2$  für das quasi in-situ Experiment unter Tempern im Chloroformdampf bei einer angelegten Feldstärke von  $15 \text{ V}/\mu\text{m}$ . (a) Zeitlicher Verlauf für die Entwicklung der Toristruktur und des Ordnungsparameters, (b) zeitlicher Verlauf für die offenen Enden Defekte und des Ordnungsparameters.

Die Ausrichtung der Lamellen im elektrischen Feld findet über die Bildung, Öffnung und Vereinigung von Tori zu einer ausgerichteten Struktur statt (Abbildung 6.7 (a)-(l)). Im ersten Schritt bilden sich Tori (Abbildung 6.7 (a)-(e)). Im weiteren Schritt (Abbildung 6.7 (f)-(g)) brechen die Tori lokal konzentriert auf, um sich mit den darunter liegenden Korngrenzen (Lamellen) zu vereinigen. Die Vereinigung zweier Tori führt zu einer Erniedrigung der mittleren Krümmung der Berührungsfläche und somit zu einer

Erniedrigung des Überschusses an freier Krümmungsenergie. Die unten liegenden Korngrenzen bilden auch bevorzugt die Tori, welche wiederum aufbrechen und sich vereinigen. Brechen Tori auf und verknüpfen sich, so entstehen an ihrer Stelle Lamellen. Diese sind parallel zum elektrischen Feldvektor orientiert, aber durch temporäre Kanäle getrennt, welche senkrecht zur Grenzfläche ausgebildet sind (siehe Abbildung 6.7 (k)-(m), Abbildung 6.10 (b)). Bei der Bildung der temporären Kanäle kann die Diffusion senkrecht zur Grenzfläche stattfinden. Die Polymerketten können über lange Distanzen zwischen den einzelnen aufrecht stehenden Lamellen diffundieren ohne behindert zu werden. Es wird also eine Passage für die Polymerketten geschaffen. Diese Art von Defekt ist ein Punktdefekt und ist in der lamellaren lyotropischen flüssigkristallinen Phase als Hals (engl.: neck) bekannt [183, 184]. Im weiteren Zeitverlauf brechen die Kanäle auf um aufrechtstehende Lamellen, welche parallel zum elektrischen Feldvektor orientiert sind, zu bilden (Abbildung 6.10 (b)).



**Abbildung 6.10:** Übergang von einer Defektstruktur zum Streifenmuster. Die Ausschnitte wurden der Abbildung 6.7 entnommen. (a) ‚horseshoe‘ Defekt (Ausschnitte aus Abbildung 6.7 (f) und (n)), (b) Ausheilung von Kanälen senkrecht zu den Lamellen (Ausschnitte aus Abbildung 6.7 (m) und (o)).

Die Bildung von Tori hat den Vorteil, dass die einzelnen Polymerketten entlang der Grenzflächen diffundieren können. Bei einem angelegten elektrischen Feld ist der Bruch der Tori in Richtung des elektrischen Feldvektors energetisch günstig. Der Übergang vom Torus zur aufrechtstehenden Lamelle entsteht durch Bruch der Tori ohne Translationsbewegung ihres Massenschwerpunktes. Die Tori sind an der Reorientierung

der Struktur beteiligt und der Übergang vom Torus zur aufrechtstehenden Struktur stellt einen effektiven Mechanismus dar. Die Bildung von Tori wurde auch in smektischen Flüssigkristallen beschrieben [185]. Hier wurde diese Art von Defekt aufgrund von zwei konkurrierenden Grenzflächen, die senkrecht zueinander waren und das Polymer in zwei verschiedene Orientierungen bringen wollten, ausgebildet. Im Gegensatz zu den Tori sind die offenen Enden energetisch ungünstig und eine Konsequenz des schnellen Einfrierens der Struktur.

Ein weiterer Defekt, welcher im Reorientierungsmechanismus auftritt ist in Abbildung 6.7 (e) und Abbildung 6.10 (a) zu sehen. Es ist ein Defekt mit offenem Ende, welcher in der ringförmigen Struktur verankert ist. Dieser Defekt wurde das erste Mal in Ref. [186] als ‚horseshoe defect‘ (Hufeisen) bezeichnet. Im ersten Schritt bilden sich um diesen Defekt mehrere Tori (Abbildung 6.7 (e)), welche aufbrechen (Abbildung 6.7 (e)-(j)). Der Defekt wird allerdings nicht ausgelöscht, sondern bleibt 161 min erhalten (Abbildung 6.7 (e)-(j)). Um den Defekt bildet sich eine geordnete Struktur (Lamellen sind parallel zum elektrischen Feldvektor). Im zweiten Schritt wird der ‚horseshoe defect‘ in Tori transferiert (Abbildung 6.7 (k)). Die Tori brechen auf und bilden eine geordnete Struktur (Abbildung 6.7 (l)-(o)). Die Ausheilung des Defektes zu einer geordneten Struktur dauert insgesamt 294 min (Abbildung 6.7 (f)-(k)), was gemessen an der Zeitdauer der Ausrichtungsprozedur eine lange Zeitspanne ist. Die Bildung des ‚horseshoe defect‘ ist ein Beispiel wie ein energetisch ungünstiger Defekt verankert werden kann.

Die Endphase der Reorientierung verläuft für beide quasi in-situ Serien gleich. Hier sind die Lamellen parallel zum elektrischen Feldvektor (Abbildung 6.6 (d)-(g)/Abbildung 6.7 (n)-(o)) orientiert, enthalten jedoch eine zweite Art von Defekten, die so genannten topologischen Defekte. Ihre Ausheilung zu einer geordneten Struktur, wird durch Wanderung und Auslöschung von Dislokationen und Disklinationen erreicht (Abbildung 6.6 (d)-(g)/Abbildung 6.7 (n)-(o)). Topologische Defekte entstehen, wenn die Symmetrie gebrochen wird. Die Symmetrie kann gebrochen werden, wenn an bestimmten Gebieten im Raum Stellen höherer Ordnung entstehen. An den Grenzflächen zwischen diesen Gebieten werden Defekte gebildet [187]. Topologische Defekte werden nach der Symmetrie und den Topologieeigenschaften klassifiziert [188,

189]. Bei einer Translationsbewegung senkrecht zu den Schichten, wird der Defekt als Dislokation bezeichnet. Ist in der Symmetrie eine Rotation enthalten, wird der Defekt als Disklination bezeichnet und wird durch den zugehörigen Winkel charakterisiert [190]. Disklinationen sind linienhafte Rotationsfehler, wohingegen Versetzungen (Dislokationen) linienhafte Translationsfehler sind. Der Burger Vektor beschreibt, wie die Schnittflächen bei den Dislokationen verschoben werden, wohingegen der Frank Vektor die Rotationsachse angibt, um welche die Schnittflächen bei den Disklinationen gedreht werden [191]. Topologische Defekte in dünnen Polymerfilmen weisen Konfigurationen auf, die mit denen in flüssigkristallinen Systemen vergleichbar sind [192-195]. Die allgemeine Methode zur Klassifizierung von Fehlern bzw. topologischen Defekten in geordneten Strukturen ist die Einschließung [196, 197]. Zu diesem Zweck wird der Defekt durch einen geschlossenen Umlauf (Kreis) eingeschlossen.

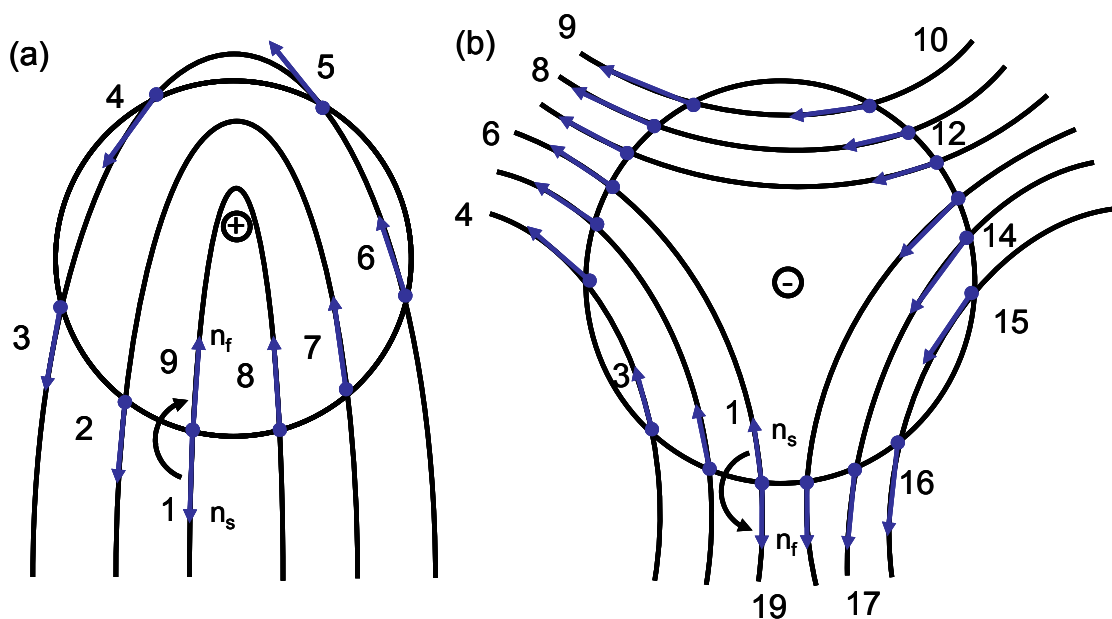
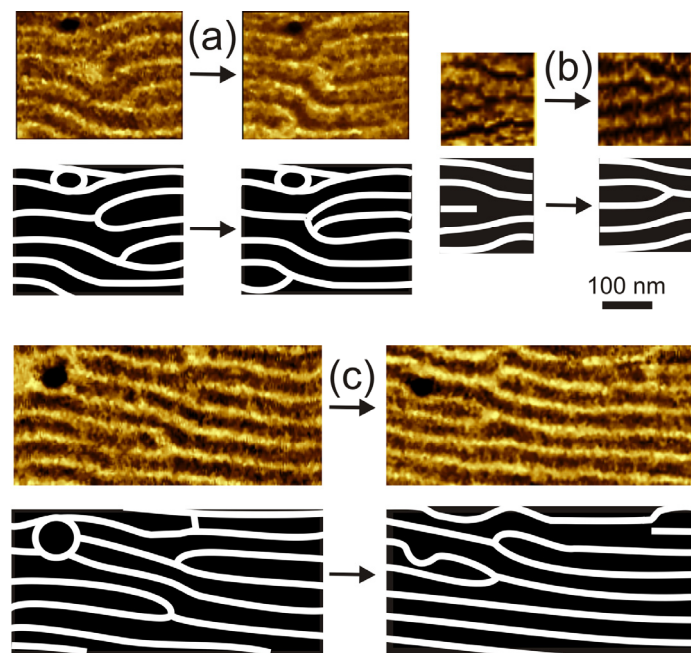


Abbildung 6.11: Zur Definition der Bezeichnung von +1/2 und -1/2 Disklinationen nach Referenz [196].  $n_s$  und  $n_f$  sind die Richtungsvektoren am Anfang und Ende des Umlaufs. Der Drehwinkel definiert zusammen mit dem Vektor, der den Linienverlauf angibt, die Disklination.

Ein Richtungsvektor  $n_s$  der den Startpunkt des Umlaufs angibt, wird auf jedem geschlossenen Umlauf entlang der Defektlinien kontinuierlich verschoben bis der Endpunkt gleich dem Startpunkt ist. Geht der Endvektor  $n_f$  aus dem Anfangsvektor  $n_s$  durch eine  $180^\circ$ -Drehung hervor, so wird der Defekt als  $1/2$ -Defekt bezeichnet. Ist die Drehung des Vektors beim Umlauf um den Defekt gegenläufig (gegen den Uhrzeigersinn), so erhält dieser ein negatives Vorzeichen. Im Falle eines gleichsinnigen Umlaufs (mit dem Uhrzeigersinn) erhält der Defekt ein positives Vorzeichen. Das Ergebnis ist unabhängig von der Wahl des Umlaufs. In Abbildung 6.11 sind zwei Beispiele für eine  $+1/2$ -Disklination (a) und  $-1/2$ -Disklination (b) gezeigt. Der Umlauf um den Defekt wird an der Stelle 1 mit dem Vektor  $n_s$  gestartet und findet nach der Reihenfolge der Zahlen an den Defektlinien bis zum Endvektor  $n_f$  statt. Da der Vektor der die Linienrichtung der Ketten angibt während des Umlaufs in Abbildung 6.11 (a) und (b) um  $180^\circ$  dreht, wird dieser Defekt mit  $1/2$  ( $180^\circ/360^\circ$ ) bezeichnet. In Abbildung 6.11 (a) ist die Drehrichtung des Umlaufvektors um den Defekt von  $n_s$  nach  $n_f$  mit dem Uhrzeigersinn, deshalb erhält der Defekt ein positives Vorzeichen. In Abbildung 6.11(b) ist die Drehrichtung des Umlaufvektors gegen den Uhrzeigersinn, sodass der Defekt ein negatives Vorzeichen erhält.

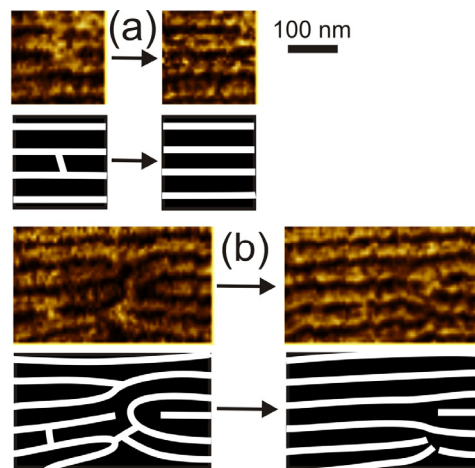
Details der auftretenden topologischen Defektwechselwirkungen und deren Umformungen sind in den Abbildungen 6.12/6.13/6.14 gezeigt. Die spezifischen Stellen wurden aus den Rohdaten ( $3\text{ }\mu\text{m} \times 3\text{ }\mu\text{m}$  Bilder) der quasi in-situ Serien in der Endphase der Ausrichtung ausgeschnitten (256 min - 411 min). Um die Wechselwirkung zwischen den Defekten besser zu veranschaulichen wurden Schemabilder gezeichnet. Grundsätzlich können die Umformungen der Defekte in verschiedene Gruppen eingeteilt werden: (a) Wechselwirkung zwischen  $+1/2$  und  $-1/2$  Disklinationen, (b) Wechselwirkung zwischen (+)- und (-)-Dislokationen, (c) Wechselwirkung zwischen Dislokationspaaren, und (d) Wechselwirkung zwischen Dislokationen und Disklinationen [198, 199].



**Abbildung 6.12:** Ausschnitte der quasi in-situ AFM-Bilder und zugehörige Schemabilder. Gezeigt sind die im letzten Orientierungsschritt auftretenden Dislokationen von PMMA. (a) Zwei (+)-Dislokationen von PMMA, die eine Wand bilden, (b) Dislokation von PMMA, die sich verknüpft, (c) (+)-Dislokation und (-)-Dislokation von PMMA, die aufeinander zuwandern.

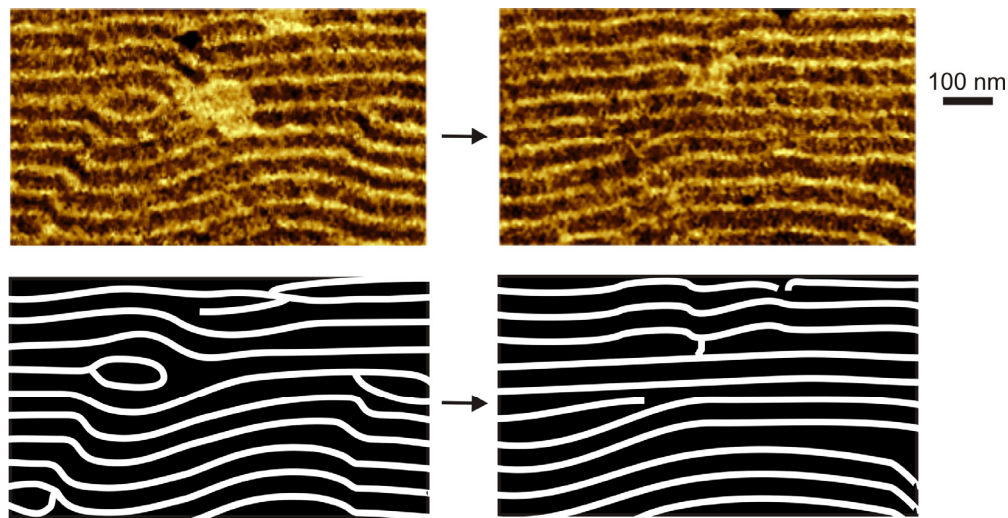
In Abbildung 6.12 (a)-(c) sind die im letzten Orientierungsschritt auftretenden Dislokationen gezeigt. Abbildung 6.12 (a) zeigt zwei (+)-Dislokationen von PMMA, die sich verbinden. Die repulsive Wechselwirkung zwischen den Dislokationen aufgrund des gleichen Vorzeichens, wird erniedrigt, wenn diese in einer Reihe angeordnet werden um eine ‚Wand‘ (engl.: wall) zu errichten [200]. In Abbildung 6.12 (b) ist eine Dislokation von PMMA gezeigt, die sich verbindet. Abbildung 6.12 (c) zeigt zwei Dislokationen von PMMA mit entgegengesetztem Vorzeichen, die aufeinander zuwandern. Paare von Dislokationen mit entgegengesetztem Vorzeichen haben eine attraktive Wechselwirkung im Gegensatz zu Dislokationen mit gleichem Vorzeichen [200]. Ein weiterer Schritt ist die Versetzung der (-)-Dislokation um eine Lamelle nach oben, durch Wanderung des Defektes (siehe Abbildung 6.12 (c)).

In Abbildung 6.13 (a)/(b) ist die Wechselwirkung zwischen einer  $(+1/2)$ -PMMA Disklination und  $(-1/2)$ -PMMA Disklination gezeigt. Zwei Disklinationen der gleichen Kernart (engl.: core type) aber mit entgegengesetzten Vorzeichen werden ausgelöscht.



**Abbildung 6.13:** Ausschnitte der quasi in-situ AFM-Bilder und zugehörige Schemabilder. Gezeigt sind Beispiele der im letzten Orientierungsschritt auftretenden  $(+1/2)$ -PMMA und  $(-1/2)$ -PMMA Disklinationen und ihre gegenseitige Auslöschung.

Eine weitere Defektklasse bilden so genannte Perforationen (Abbildung 6.14). Eine PMMA-Perforation (Bildmitte in Abbildung 6.14) wird in Anwesenheit einer  $(-)$ -PMMA Dislokation (Abbildung 6.14 unten links) und einer  $(+)$ -PMMA Dislokation (Abbildung 6.14 Mitte rechts) ausgelöscht. Die Auslöschung erfolgt durch Verbindung der negativen Dislokation mit der darüber liegenden stehenden Lamelle und der weiter daraus folgenden Neuverknüpfung der Lamellen.

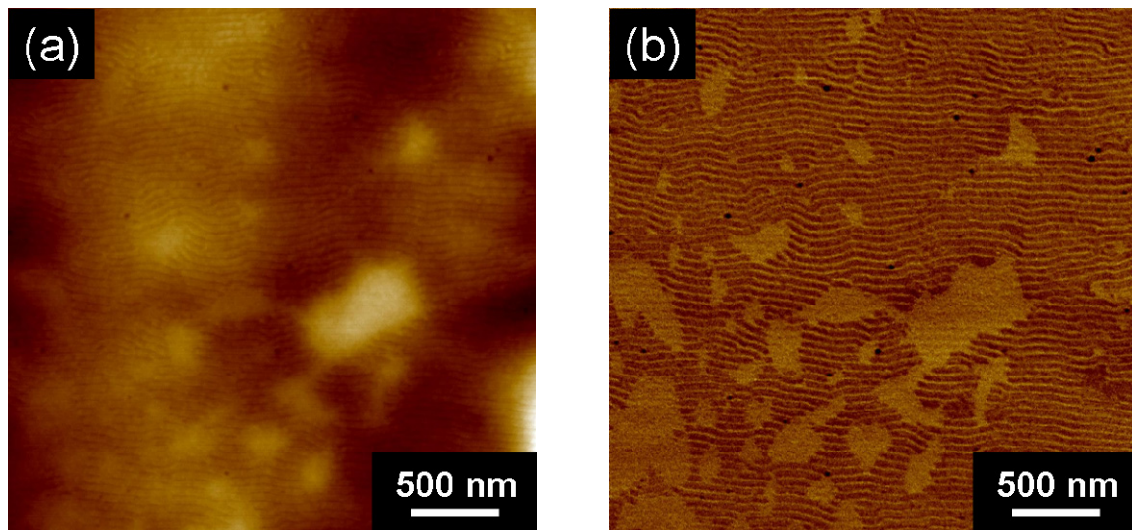


**Abbildung 6.14:** Ausschnitte der quasi in-situ AFM Bilder und zugehörige Schemabilder. Gezeigt ist eine im letzten Orientierungsschritt auftretende PMMA Perforation in Anwesenheit einer (-)-PMMA Dislokation (unten links) und einer (+)-PMMA Dislokation (rechte Seite Mitte) und ihre gegenseitige Auslöschung.

Außer den oben beschriebenen Defekten wird bei den quasi in-situ Versuchen beim Tempern im Chloroformdampf nach einiger Zeit eine gemischte Morphologie aus stehenden und liegenden Lamellen beobachtet. In Abbildung 6.15 ist das Topographie- und das Phasenbild einer solchen gemischten Morphologie aus der quasi in-situ Serie (Abbildung 6.7 (o)) gezeigt. Die Ausbildung einer solchen gemischten Struktur wurde im lamellaren System PS-*b*-PMMA, mit einer Schicht aus PS-*r*-PMMA, um die Oberfläche zu neutralisieren, das erste Mal von Huang beschrieben [201]. Die relative Anzahl von stehenden und liegenden Lamellen hängt sehr stark von der Filmdicke ab. Untersuchungen an Blockcopolymeroberflächen haben ergeben, dass sich der Block mit der geringeren Oberflächenenergie vorzugsweise an der Oberfläche anlagert. In dem System PS-*b*-PMMA müsste sich folglich PS an die Oberfläche anlagern ( $\gamma_{\text{PS}} = 40,7 \text{ mJ/m}^2$ ,  $\gamma_{\text{PMMA}} = 41,1 \text{ mJ/m}^2$ ) [202, 203]. Green [204, 205] nutzte die röntgeninduzierte Photoelektronenspektroskopie (XPS) und Russell [99, 156] die Sekundär-Ionen-Massenspektrometrie (SIMS) und Neutronenstreuung am System PS-*b*-PMMA, im stark separiertem Regime, um zu zeigen, dass PS eine durchgehende Schicht an der freien Oberfläche bildet. Beim Tempern in einem für PS selektiven



Lösungsmittel wird im System PS-*b*-PMMA, PS die Oberfläche dominieren. Die Situation ändert sich, wenn PS-*b*-PMMA in einem PMMA selektiven Lösungsmittel getempert wird. Im Fall von Chloroform (selektives Lösungsmittel für PMMA) durchdringt das Lösungsmittel die PMMA Phase, was zu einer erhöhten Mobilität von PMMA führt. Wird die Temperzeit erhöht, so wandert immer mehr PMMA an die Filmoberfläche. Wird die Temperzeit weiter erhöht, so bildet sich eine Schicht von PMMA an der freien Oberfläche. Der PMMA Block nimmt die gestreckte Konformation an, während der PS Block die eingefallene Konformation annimmt. Die Wanderung von PMMA an die freie Oberfläche wurde mit XPS und Kontaktwinkelmessungen von Xuan erforscht [166]. In dem hier verwendeten System PS-*b*-PHEMA-*b*-PMMA bildet PHEMA eine Bürstenschicht, so dass die anderen zwei Blöcke eine stehende Lamelle ausbilden (siehe Kapitel 5). Nach den obigen Überlegungen und Ergebnissen wird die liegende Struktur bzw. liegende Lamelle von der PMMA Phase gebildet, da Chloroform ein selektives Lösungsmittel für PMMA ist.



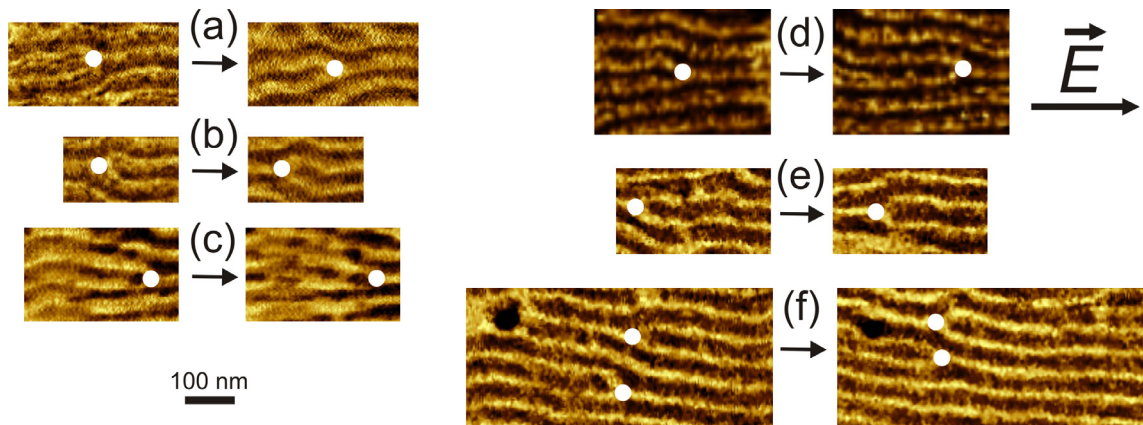
**Abbildung 6.15:** AFM-Bilder der quasi in-situ Serie aus Abbildung 6.7 (o) ( $\Delta z = 0 - 30$  nm) eines 39 nm dicken SHM-Filmes nach 411 min Tempern im gesättigten Chloroformdampf bei einer angelegten Feldstärke von 15 V/ $\mu$ m und anschließendem Trocknen mit Argongas. (a): Topographie ( $\Delta z = 0 - 30$  nm), (b): Phase ( $\Delta\phi = 0 - 10^\circ$ ). Hell: PMMA, dunkel: PS.

Die hellen Bereiche können der PMMA-Phase und die dunklen der PS-Phase zugeordnet werden. Da auch in diesem Phasenbild die liegende Lamelle hell erscheint, wird bestätigt, dass die liegende Lamelle der PMMA-Phase zugeordnet werden kann. Weiterhin ist im AFM-Höhenbild (Abbildung 6.15 (a)) ein Höhenunterschied zwischen der stehenden und liegenden Lamelle erkennbar. Die Filmdicke in den Bereichen der liegenden Lamelle ist höher als in den Bereichen der stehenden Lamelle.

## 6.5 Defektdynamik im elektrischen Feld

In diesem Abschnitt sollen die Geschwindigkeiten der topologischen Defekte, speziell der Dislokationen, im elektrischen Feld ermittelt und mit der Dynamik ohne Feld verglichen werden. Das Polymer SHM wurde aus einer 1 gew%igen Toluollösung bei einer Geschwindigkeit von 2000 Umdrehungen/min auf ein mit Elektroden (Höhe 55 nm, Abstand 10  $\mu\text{m}$ ) versehenes Glassubstrat lackgeschleudert. Es resultierte eine Filmdicke von  $37 \pm 2$  nm. Die Experimente unter elektrischem Feld erfolgten durch Tempern im gesättigten Chloroformdampf ( $p = 1,0 p_{\text{sat}}$ ) bei einer angelegten Feldstärke von 15 V/ $\mu\text{m}$ . Die Temperzeiten wurden im Minutenbereich gewählt, um die Gleichgewichtsfilmdicke von 52 nm zu erreichen (siehe Kapitel 6.1). Nach jedem Tempersschritt wurde der Film unter angelegtem elektrischem Feld mit Argon getrocknet. Die AFM-Messung erfolgte in der Mitte des Elektrodenspalt. Die Experimente zur Untersuchung der Defektbeweglichkeit ohne Anlegen des elektrischen Feldes erfolgten, indem in den ersten 211 min ein elektrisches Feld angelegt wurde (quasi in-situ Prozedur, wie mit elektrischem Feld beschrieben; siehe Kapitel 6.4). Dies ist die Zeitspanne, die benötigt wird, damit die Tori-Defekte nahezu verschwinden und die topologischen Defekte wie Dislokationen zum Vorschein treten. Ab dieser Zeit erfolgte das quasi in-situ Experiment ohne angelegtes elektrisches Feld. Für beide Experimente, mit und ohne elektrisches Feld, wurden die Temperzeiten bei denen die Struktur durch Trocknen mit Argongas eingefroren wurde, gleich gewählt. Insgesamt wurden für jede Reihe je 15 AFM Bilder auf einer Fläche von 3  $\mu\text{m}$  x 3  $\mu\text{m}$  aufgenommen und registriert. Aus diesen Bildern wurden kleinere Ausschnitte erstellt und die Geschwindigkeiten manuell ausgewertet.

In Abbildung 6.16 (a)-(c) sind drei Beispiele für die Wanderung von Defekten (Dislokationen) nach Tempern im Chloroformdampf und nachträglichem Trocknen mit Argon ohne Anlegen des elektrischen Feldes gezeigt. Für die Dislokation in Abbildung 6.16 (a) ergibt sich eine Defektgeschwindigkeit von  $v = 0,3 \text{ nm/min}$ , für die Dislokation in Abbildung 6.16 (b) eine Defektgeschwindigkeit von  $v = 0,2 \text{ nm/min}$  und für Abbildung 6.16 (c) wurde eine Defektgeschwindigkeit von  $v = 0,1 \text{ nm/min}$  bestimmt. Es ist zu beachten, dass die gezeigten Dislokationen nicht in der Umgebung von anderen Dislokationen sind.



**Abbildung 6.16:** Defektbeweglichkeiten der quasi in-situ Experimente ohne Anlegen eines elektrischen Feldes (a-c), und unter Anlegen eines elektrischen Feldes der Stärke  $E = 15 \text{ V/}\mu\text{m}$  (d-f). Die Zeitdauer zwischen den gezeigten Bildern und die daraus resultierenden Defektgeschwindigkeiten betragen bei (a)  $t = 79 \text{ min}$ ,  $v = 0,3 \text{ nm/min}$ , (b)  $t = 79 \text{ min}$ ,  $v = 0,2 \text{ nm/min}$ , (c)  $t = 42 \text{ min}$ ,  $v = 0,1 \text{ nm/min}$ , (d)  $t = 55 \text{ min}$ ,  $v = 1,6 \text{ nm/min}$ , (e)  $t = 42 \text{ min}$ ,  $v = 1,5 \text{ nm/min}$ , (f)  $t = 42 \text{ min}$ ,  $v$  (obere Dislokation) =  $3,4 \text{ nm/min}$ ,  $v$  (untere Dislokation) =  $3,0 \text{ nm/min}$ . Über die Änderungen der xy-Positionen der in den Bildern weiß eingezeichneten Punkte wurden die Geschwindigkeiten berechnet.

Wird dasselbe Experiment in einem elektrischen Feld der Stärke  $E = 15 \text{ V/}\mu\text{m}$  durchgeführt (Abbildung 6.16 (d)-(f)), so wandern die Dislokationen schneller als ohne elektrisches Feld. In Abbildung 6.16 (d) und (e) sind zwei Beispiele für die Wanderung einer Dislokation unter Anlegen eines zusätzlichen elektrischen Feldes entlang einer stehenden Lamelle gezeigt. Für Abbildung 6.16 (d) wurde eine Defektgeschwindigkeit von  $v = 1,6 \text{ nm/min}$  ermittelt und für Abbildung 6.16 (e) eine Defektgeschwindigkeit

von  $v = 1,5 \text{ nm/min}$ . Die hier gezeigten Dislokationen sind nicht in der Umgebung von anderen Dislokationen. Haben zwei gegensätzlich orientierte und benachbarte Defekte die Möglichkeit zu annihilieren, so wird die attraktive Kraft beider aufeinander in den erhöhten Defektgeschwindigkeiten deutlich. In Abbildung 6.16 (f) ist die Wanderung von zwei Dislokationen mit entgegengesetztem Vorzeichen unter angelegtem elektrischem Feld gezeigt. Für den unteren Defekt im Bild ergibt sich eine Defektgeschwindigkeit von  $v = 3,0 \text{ nm/min}$  und für den oberen Defekt im Bild eine Defektgeschwindigkeit von  $v = 3,4 \text{ nm/min}$ . Die Defektgeschwindigkeit einer Dislokation in der Umgebung einer weiteren Dislokation mit entgegengesetztem Vorzeichen und demnach attraktiver Wechselwirkung, ist also doppelt so hoch wie von einer einzelnen Dislokation, die nicht in der Umgebung einer weiteren Dislokation ist. Aus den aufgeführten Beispielen wird der Einfluss des elektrischen Feldes auf die Geschwindigkeit der Dislokationen deutlich. Sind die Dislokationen nicht in der Umgebung anderer Dislokationen mit denen sie annihilieren können, so bewegen sie sich ohne Anwesenheit des elektrischen Feldes sehr langsam, d.h. im Bereich von  $v = 0,1 - 0,3 \text{ nm/min}$ . Hier ist die Energie, die aufgebracht werden müsste um den Defekt zu bewegen, sehr hoch. Deshalb ist es energetisch günstiger den Defekt im System beizubehalten, als über weitere Strecken wandern zu lassen. Wird allerdings ein elektrisches Feld angelegt, so erhöht sich die Defektgeschwindigkeit beachtlich auf  $v = 1,5 \text{ nm/min} - 1,6 \text{ nm/min}$ . Dies bedeutet eine 5 - 16fach höhere Geschwindigkeit, als ohne elektrisches Feld. Hier wird deutlich, dass das elektrische Feld eine zusätzliche Kraft auf das System ausübt und die Defekte auch wandern, ohne dass ein weiterer Defekt mit entgegengesetztem Vorzeichen in der Nähe ist. Zwei entgegengesetzte und benachbarte Defekte zeigen aufgrund der gegenseitigen Annäherung eine deutlich erhöhte Defektgeschwindigkeit. Die Defektgeschwindigkeiten steigen dann auf fast den doppelten Wert ( $v = 3,0 \text{ nm/min} - 3,4 \text{ nm/min}$  statt  $v = 1,5 \text{ nm/min} - 1,6 \text{ nm/min}$ ).

## **7      Dreidimensionale Ausrichtung des Polymers SV im elektrischen Feld <sup>1</sup>**

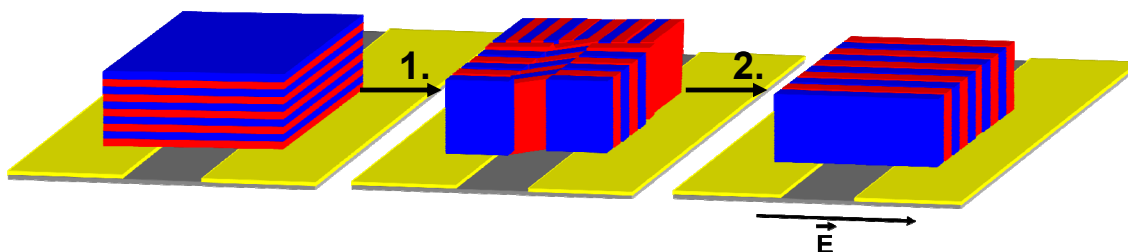
Um eine hochgeordnete, periodische Anordnung von Domänen in einem lamellaren Blockcopolymerfilm zu erhalten, müssen die Lamellen im ersten Schritt senkrecht zur Film- bzw. Substratebene orientiert werden. Solche Oberflächen sind dann ideale Kandidaten zur Oberflächenstrukturierung und –Modifizierung [5]. Werden Blockcopolymere nur getempert (thermisch oder unter Lösungsmitteldampf), so können makroskopische und langreichweitige Orientierungen der Mikrostrukturen aufgrund der hohen Viskosität der Polymere nicht erzeugt werden. Wird ein lamellares Blockcopolymer unter Tempern im Lösemitteldampf senkrecht zur Filmebene orientiert, so besitzen diese Domänen folglich nur eine kurzreichweitige Ordnung. Um langreichweitige Ordnung zu erlangen, müssen die Domänen in einem zweiten Schritt mit Hilfe von externen Feldern, wie z.B. elektrischen oder mechanischen Feldern, Temperaturgradienten, Scherung oder Graphoepitaxie entlang einer vorgegebenen Richtung orientiert werden [27-34, 37-39, 81]. Im dünnen Film ist eine kontrollierte Ausrichtung der Lamellen senkrecht zur Filmebene schwierig, aufgrund der Grenzflächenfelder zwischen Polymer und Substrat. Für lamellare Blockcopolymere führen die Grenzflächenfelder typischerweise zu einer Ausrichtung von Lamellen parallel zum Substrat, da ein Block bevorzugt mit dem Substrat wechselwirkt. Dies hat zur Folge, dass die Oberfläche strukturlos bleibt. Ein Nachteil von dicken Polymerfilmen (0,5 - 1  $\mu\text{m}$ ) im Gegensatz zu dünnen Polymerfilmen gleicher Zusammensetzung ist ihre eingeschränkte Mobilität. Eine Möglichkeit um Lamellen aufzustellen und solche periodischen Anordnungen zu erhalten, wurde in den Kapiteln 5 und 6 vorgestellt. Die lamellaren Mikrodomänen des Polymers SHM können aufgrund

---

<sup>1</sup> Ergebnisse aus diesem Kapitel wurden zur Veröffentlichung eingereicht [206].

der Wechselwirkung des kurzen und mittleren Polymerblockes PHEMA mit dem Substrat senkrecht zum Substrat aufgestellt werden. Der mittlere Block bildet eine dünne Bürstenschicht am Substrat aus, so dass die zwei Majoritätsblöcke ein Streifenmuster ausbilden. Um eine dreidimensionale Ausrichtung der Lamellen (parallel und senkrecht zur Filmebene) zu erhalten, wurde ein elektrisches Feld angelegt. Die Experimente wurden in planarer Elektrodengeometrie durchgeführt. Die langreichweitige Ausrichtung erfolgte in einem dünnen Film ( $37 \pm 2$  nm). Im Allgemeinen ist dieses Verfahren auf dünne Filme im Bereich von  $2L_0 - 5L_0$  beschränkt.

In diesem Kapitel wird eine zweite Möglichkeit gezeigt, wie dicke Filme (im Filmdickenbereich von  $19L_0 \leq d \leq 22L_0$ ) lamellarer Systeme senkrecht zum Substrat aufgestellt werden können und gleichzeitig durch Anlegen des elektrischen Feldes in der Ebene, parallel zum elektrischen Feldvektor ausgerichtet werden. Dieser zu einer dreidimensionalen Ordnung führende Prozess ist schematisch in Abbildung 7.1 gezeigt.



**Abbildung 7.1:** Schematische Darstellung des 3D-Ordnungsprozesses eines dicken und lamellaren Blockcopolymerfilmes. Im ersten Schritt werden die Lamellen durch Quellen im selektiven Lösungsmittel aufgestellt, im zweiten Schritt werden sie mit Hilfe eines elektrischen Feldes parallel zum elektrischen Feldvektor ausgerichtet.

Durch eine Kombination aus Quellen des hier verwendeten Blockcopolymers (Poly(styrol)-*b*-poly(2-vinylpyridin)/SV) im selektiven Lösungsmittel und Anlegen eines elektrischen Feldes, kann in einem dicken Film ein orientiertes Streifenmuster, d.h. stehende Lamellen parallel zum elektrischen Feldvektor, hergestellt werden. Die Besonderheit der in diesem Kapitel vorgestellten Beobachtungen ist, nicht nur die

Tatsache, dass Lamellen in dicken Filmen überhaupt durch Tempern im selektiven Lösungsmittel senkrecht zum Substrat orientiert werden können, sondern auch, dass dies nur in einem bestimmten Filmdickenbereich geschieht. Dieser Befund ist auf den filmdickenabhängigen Quellgrad zurückzuführen. Durch Konzentrationsfluktuationen im Inneren des Filmes können die Grenzflächenfelder im speziellen Filmdickenbereich unterdrückt werden, da diese mit größerer Filmdicke abfallen. Im Gegensatz zu früher beschriebenen Orientierungsmethoden von Polymerfilmen, die auf dem Fortschreiten einer Trocknungsfront ausgehend von einer Grenzfläche im Polymerfilm beruhen, liegt dem hier beschriebenen Orientierungsmechanismus die Nukleation von orientierten Domänen in der Filmmitte und anschließendes Wachstum der ausgerichteten Körner durch den ganzen Film zugrunde.

Im Abschnitt 7.1 wird mit spektroskopischer in-situ Ellipsometrie gezeigt, dass Toluol ein selektives Lösungsmittel für PS im Blockcopolymer SV ist. Zusätzlich wird das Quell- und Trocknungsverhalten der Homopolymere PS und PVP und des Blockcopolymers SV im Toluoldampf als Funktion der Zeit studiert. Im nächsten Abschnitt wird gezeigt, dass sich die Lamellen im Polymer SV als Funktion der Temperzeit senkrecht zum Substrat orientieren. Allerdings ist das Aufstellen der Lamellen im selektiven Lösungsmittel nur in einem Filmdickenbereich von  $19L_0 \leq d \leq 22L_0$  möglich. Für Filmdicken im Bereich von  $6L_0 < d < 19L_0$  und  $d > 22L_0$  liegen die Lamellen parallel zum Substrat (Abschnitt 7.3). Für die Beobachtung wird ein phänomenologisches Modell erstellt, welche die Grenzflächenenergien und die Streckenergie einer einzelnen Polymerkette in der Mitte des Polymerfilmes als Funktion der Filmdicke, in Bezug zur Aktivierungsenergie des Überganges von liegenden zu stehenden Lamellen, setzt. Im Abschnitt 7.4 wird unter Tempern im selektiven Lösungsmittel und Anlegen eines elektrischen Feldes das Polymer dreidimensional ausgerichtet, so dass eine hochgeordnete und periodische Anordnung der Domänen erhalten wird (Abschnitt 7.4). Die Grenzfeldstärke wird im Abschnitt 7.5 bestimmt. Im Abschnitt 7.6 wird der Einfluss des Lösungsmittels diskutiert.

## 7.1 Quellverhalten von PS, PVP und SV in Toluol

Um zu zeigen, dass Toluol ein selektives Lösungsmittel für den PS-Block im Blockcopolymer SV ist, wurde sowohl das Quellverhalten der Homopolymere PS und PVP als auch das Quellverhalten des Blockcopolymers SV in diesem Lösungsmittel durch spektroskopische in-situ Ellipsometrie zeitabhängig untersucht. Weiterhin wurden mit dieser Messmethode geeignete Temperzeiten für den Blockcopolymerfilm SV im Toluoldampf ermittelt. Für die Experimente wurden die Polymerfilme in einer Eigenbau-Dampfdruckzelle getempert [124]. Eine Schemazeichnung des experimentellen Aufbaus ist in Abbildung 6.1 gezeigt.

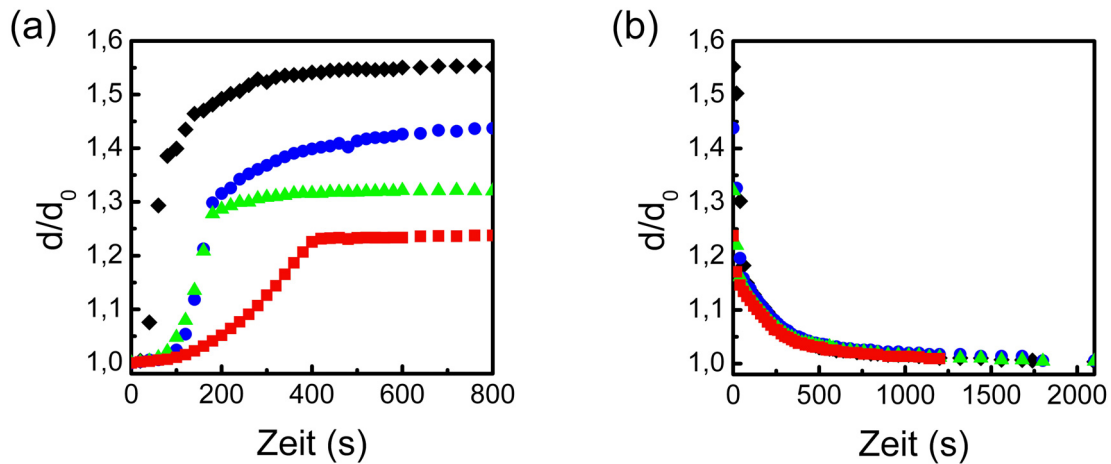
Die Messwerte der gequollenen Polymerfilme wurden nach dem Modell, wie bei den trockenen Filmen verwendet, angepasst (siehe Abschnitt 3.4.4).

Die Filme wurden in der Probenzelle zuerst im trockenen Zustand vermessen. Danach wurden sie bei einer Probentemperatur von 21°C und einer Lösungsmitteltemperatur von 18°C bei einem gesättigten Dampfdruck von  $0,7 p_{sat}$  -  $1,0 p_{sat}$  mit Toluoldampf getempert. Es wurde in-situ die Zunahme der Filmdicke beim Quellen in Toluoldampf als Funktion der Zeit vermessen, bis sich eine Gleichgewichtsfilmdicke eingestellt hatte. Die Gleichgewichtsfilmdicke stellt die Dicke dar, ab welcher der Polymerfilm unter Tempern im Lösungsmitteldampf nicht mehr weiter anquillt. Im zweiten Schritt wurde der Polymerfilm nach dem Quellen mit Argongas getrocknet und die Abnahme der Filmdicke als Funktion der Zeit vermessen. Zu beachten ist, dass die Filme nur mit Argon getrocknet wurden. Die verschiedenen Farben der jeweiligen Trocknungskurven bezeichnen den Dampfdruck, der beim Quellen des Polymerfilmes vorherrschte.

In Abbildung 7.2 ist das Quellverhalten des Homopolymers PS im Toluoldampf und das Verhalten beim Trocknen als Funktion der Zeit dargestellt. Weiterhin wird deutlich, dass der Film nach sieben Minuten seine Gleichgewichtsfilmdicke erreicht. In Abbildung 7.2 (b) sind die Trocknungskurven des Homopolymers PS gezeigt. Die Ursprungsfilmdicke (Dicke des Polymers im trockenen Zustand) wird nach 20 Minuten erreicht. Nach sieben Minuten ist die Filmdicke lediglich noch vier Prozent höher als die Dicke des trockenen Filmes. Hier kann angenommen werden, dass das restliche Lösungsmittel im Film keinen wesentlichen Einfluss auf die Strukturbildung hat.



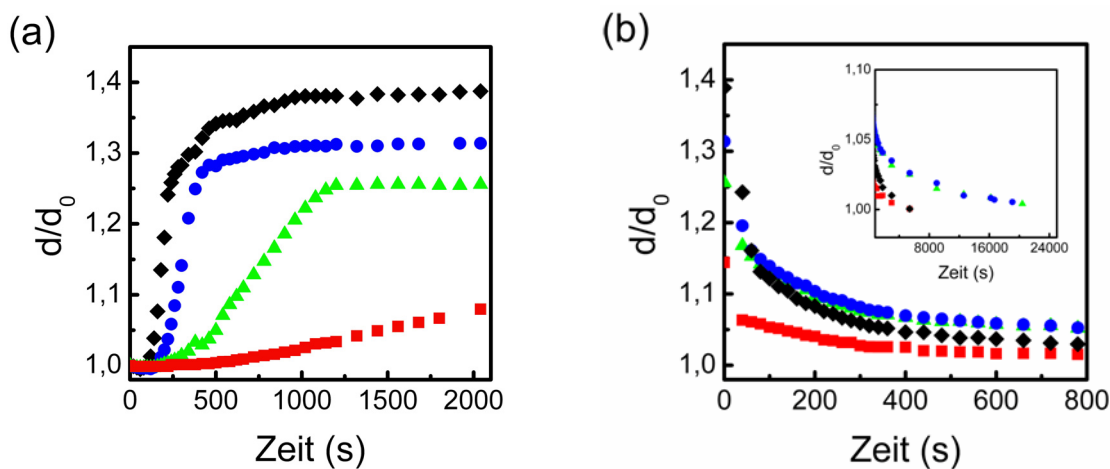
Weiterhin kann den Trocknungskurven entnommen werden, dass diese unabhängig vom vorherigen Quelldampfdruck gleich verlaufen.



**Abbildung 7.2:** Quellverhalten des Homopolymers PS im Toluoldampf (a) und Verhalten beim Trocknen mit Argon (b) als Funktion der Zeit. Der Parameter  $d$  bezeichnet die gequollene Filmdicke,  $d_0$  die Filmdicke des Polymers im trockenen Zustand. Die Messungen in (a) erfolgten bei vier verschiedenen Dampfdrücken: ■  $0,7 p_{sat}$  ▲  $0,8 p_{sat}$  ●  $0,9 p_{sat}$  ◆  $1,0 p_{sat}$ . Die Farbwahl in (b) repräsentiert den Dampfdruck beim Quellen des jeweiligen Polymerfilmes.

In Abbildung 7.3 (a) ist das Quellverhalten des Homopolymers PVP im Toluoldampf gezeigt. Die zugehörigen Trocknungskurven unter Argon sind in Abbildung 7.3 (b) dargestellt. Wie auch schon in Abbildung 7.2 (a) gezeigt, quillt der Polymerfilm umso stärker an je höher der Dampfdruck ist. Im Gegensatz zu Abbildung 7.2 (a) wird deutlich, dass das Homopolymer PVP bei gleichem Dampfdruck schwächer quillt als das Homopolymer PS. Bei einem Dampfdruck von  $1,0 p_{sat}$  quillt der Film um das 1,38fache seiner ursprünglichen Filmdicke von 859 nm auf 1192 nm an. Im Vergleich dazu quillt er bei einem Dampfdruck von  $0,7 p_{sat}$  um das 1,07fache seiner ursprünglichen Filmdicke von 828 nm auf 894 nm an. Weiterhin wird im Vergleich zum Homopolymer PS, die Gleichgewichtsfilmdicke erst nach ungefähr der doppelten Zeit erreicht. Aus diesen gesamten Ergebnissen kann geschlossen werden, dass das Lösungsmittel Toluol selektiv für PS ist. Das unpolare Lösungsmittel Toluol quillt das polare Homopolymer PVP nur schwach an, während das unpolare Homopolymer PS im

Lösungsmittel Toluol sehr gut quillt. Die Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter  $\chi_{P/LM}$  zwischen Polymer und Lösungsmittel, die Auskunft über die Selektivität des Lösungsmittels geben, bestätigen die Resultate. Bei Toluol wird eine stärkere Selektivität für PS als für PVP gefunden. Die experimentell bestimmten Wechselwirkungsparameter liegen für das System PS/Toluol bei  $\chi_{PS/Toluol} = 0,22$  und für das System PVP/Toluol bei  $\chi_{PVP/Toluol} = 1,13$  [124].

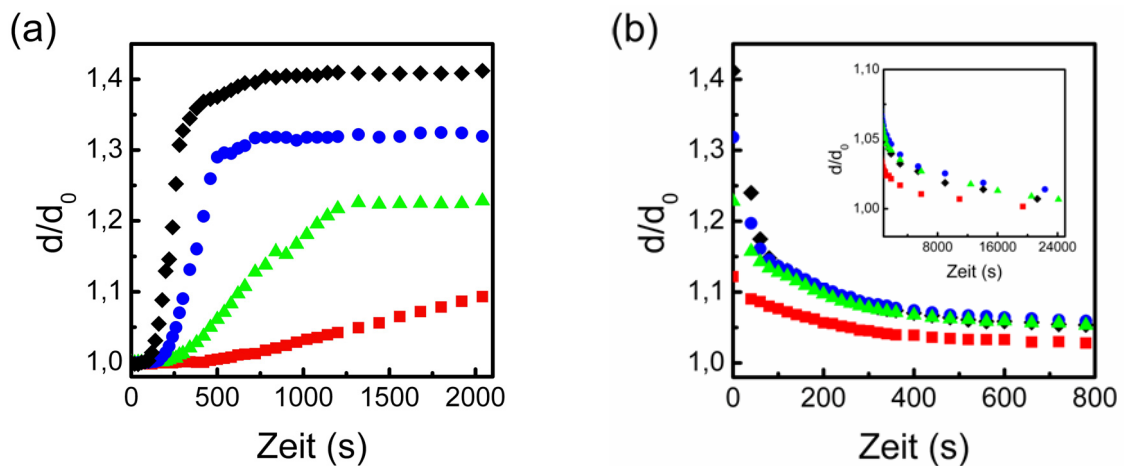


**Abbildung 7.3:** Quellverhalten des Homopolymers PVP im Toluoldampf (a) und Verhalten beim Trocknen mit Argon (b) als Funktion der Zeit.  $d$  bezeichnet die gequollene Filmdicke,  $d_0$  die Filmdicke des Polymers im trockenen Zustand. Die Messungen in (a) erfolgten bei vier verschiedenen Dampfdrücken:  $\blacksquare$   $0,7 p_{sat}$   $\blacktriangle$   $0,8 p_{sat}$   $\bullet$   $0,9 p_{sat}$   $\blacklozenge$   $1,0 p_{sat}$ . Die Farbwahl in (b) repräsentiert den Dampfdruck beim Quellen des jeweiligen Polymerfilmes. Die eingefügte Abbildung in Abbildung 7.3 (b) zeigt das Trocknungsverhalten bei großen Zeiten.

Wird das Trocknungsverhalten des Homopolymers PVP unter Argondampf betrachtet (Abbildung 7.3 (b)), so ist, wie beim Homopolymer PS, die Filmdicke nach sieben Minuten nur noch vier Prozent höher als die Dicke des komplett getrockneten Filmes. Sie wird nach 4 h erreicht (siehe eingefügtes Bild in Abbildung 7.3 (b)).

Die Quell- und Trocknungskurven für das Blockcopolymer SV unter Toluoldampf verlaufen ähnlich wie diejenigen für das Homopolymer PVP. Der Vinylpyridin-Block im Blockcopolymer wirkt wie eine Barriere, und behindert das Aufquellen des Polymerfilmes. In Abbildung 7.4 (a) ist die Quellkurve bei verschiedenen

Dampfdrücken dargestellt. Der Grafik (a) kann entnommen werden, dass bei einem Dampfdruck von  $1,0 p_{sat}$  der Film um das 1,41fache seiner ursprünglichen Filmdicke von 747 nm auf 1052 nm anquillt. Im Vergleich dazu quillt dieser bei einem Dampfdruck von  $0,7 p_{sat}$  nur um das 1,12fache seiner ursprünglichen Filmdicke von 748 nm auf 840 nm an. Die Gleichgewichtsfilmdicke, welche die Dicke darstellt ab der der Polymerfilm nicht mehr weiter anquillt, wird beim Sättigungsdampfdruck  $p_{sat}$  nach 20 Minuten erreicht. Wird der Polymerfilm mit Argongas getrocknet, so wird die Dicke des komplett trockenen Filmes  $d_0$  nach vier Stunden erreicht (siehe eingefügtes Bild in Abbildung 7.4 (b)). Nach 20 Minuten ist die Filmdicke des Polymerfilmes nur noch vier Prozent höher als die Dicke des komplett trockenen Filmes  $d_0$ .

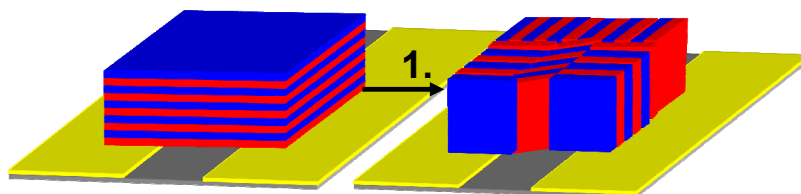


**Abbildung 7.4:** Quellverhalten des Polymers SV im Toluoldampf (a) und Verhalten beim Trocknen mit Argon (b) als Funktion der Zeit. Der Parameter  $d$  bezeichnet die gequollene Filmdicke,  $d_0$  die Filmdicke des Polymers im trockenen Zustand. Die Messungen in (a) erfolgten bei vier verschiedenen Dampfdrücken:  $\blacksquare$   $0,7 p_{sat}$   $\blacktriangle$   $0,8 p_{sat}$   $\bullet$   $0,9 p_{sat}$   $\blacklozenge$   $1,0 p_{sat}$ . Die Farbwahl in (b) repräsentiert den Dampfdruck beim Quellen des jeweiligen Polymerfilmes. Die eingefügte Abbildung in Abbildung 7.4 (b) zeigt das Trocknungsverhalten bei großen Zeiten.

Für die nachfolgend gezeigten Ergebnisse, das Tempern der Blockcopolymerfilme SV mit und ohne ein elektrisches Feld im gesättigten Toluoldampf mit  $p = 1,0 p_{sat}$  wurden Temperzeiten von 20 h gewählt, um sicherzustellen, dass die Mikrodomänen komplett orientiert sind (siehe Abschnitt 7.2).

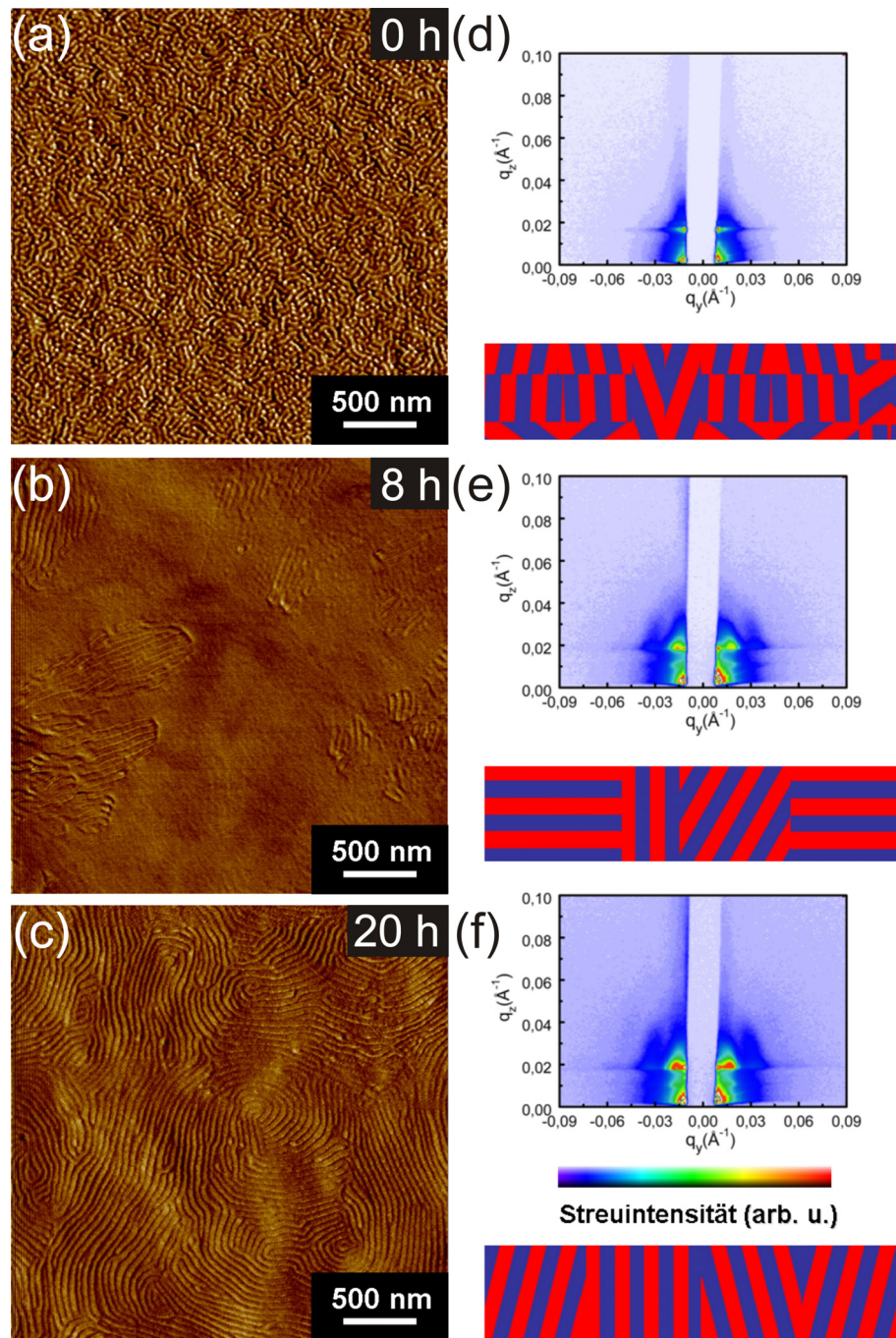
## 7.2 Einfluss des Temperns im selektiven Lösungsmittel

Um eine wohlgeordnete und langreichweitig ausgerichtete lamellare Streifenstruktur zu erreichen, müssen die Lamellen in einem ersten Schritt senkrecht zur Substratebene aufgestellt werden. Dieser Prozess ist schematisch in Abbildung 7.5 dargestellt. Aufgrund der höheren Oberflächenspannung von PVP im Vergleich zu PS (Die Oberflächenspannung beträgt bei 20 °C für PS  $\gamma_{\text{PS}} = 40,7 \text{ mN/m}$  [160] und für PVP  $\gamma_{\text{PVP}} = 45,1 \text{ mN/m}$  [207].) und der bevorzugten Wechselwirkung mit dem Substrat, lagert sich PVP an das Substrat an, während PS sich an der freien Oberfläche anreichert. Wird ein selektives Lösungsmittel verwendet, so können die Lamellen senkrecht zum Substrat orientiert, d. h. aufgestellt werden (siehe Abbildung 7.5). Auf diesen Prozess wird in diesem Kapitel näher eingegangen.



**Abbildung 7.5:** Schematische Darstellung des ersten Schrittes. Mit Hilfe des für PS selektiven Lösungsmittels Toluol werden die Lamellen des Diblockcopolymers SV senkrecht zum Substrat aufgestellt.

Für die Experimente ohne elektrisches Feld wurden SV-Filme aus einer 8 gew%igen Toluollösung auf ein gereinigtes Siliziumsubstrat aufgebracht und mit 2000 Umdrehungen pro Minute eine Minute lang lackgeschleudert. Die Filmdicke betrug  $745 \pm 2 \text{ nm}$ . Danach wurden die Polymerfilme im gesättigten Toluoldampf ( $p = p_{\text{sat}}$ ) getempert. Die zugehörige Versuchsanordnung ist in Abbildung 5.6 gezeigt. Die Experimente wurden in einem klimatisierten Raum bei einer Temperatur von 20 °C durchgeführt. Um die Struktur zu stabilisieren, wurden die Polymerfilme mit Argongas getrocknet.

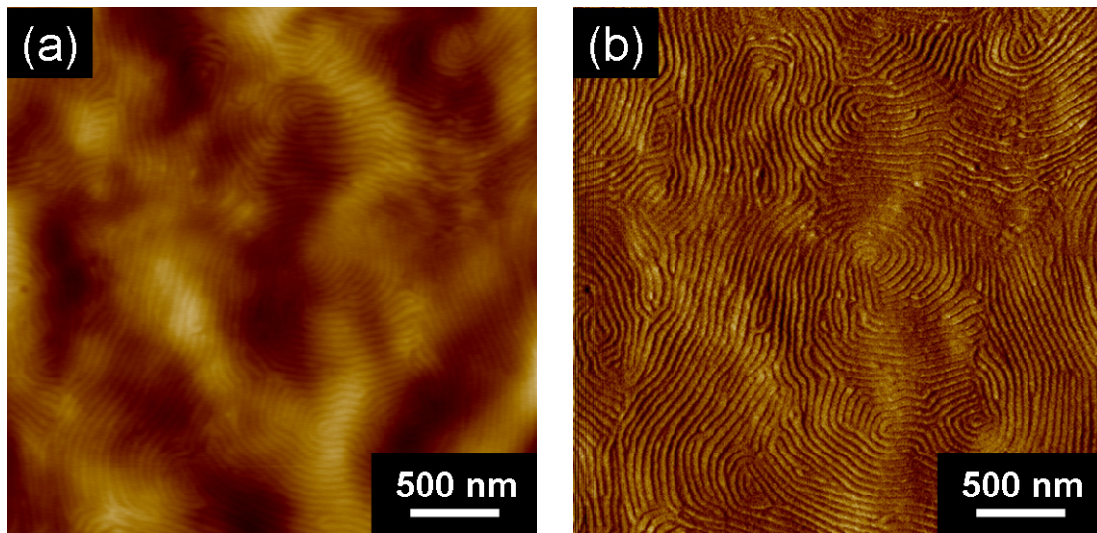


**Abbildung 7.6:** AFM-Phasenbilder eines  $745 \pm 2$  nm dicken SV-Filmes, welcher aus einer Toluollösung lackgeschleudert wurde ( $\Delta\varphi = 0^\circ - 20^\circ$ ). (a) Nach dem Lackschleudern, (b) nach 8 h Tempern im gesättigten Toluoldampf, (c) nach 20 h Tempern im gesättigten Toluoldampf. Die zugehörigen GISAXS-Streubilder (Eintrittswinkel von  $0,048^\circ$  mit voller Eindringtiefe des Strahles) der entsprechenden Proben sind auf der rechten Seite der Abbildung dargestellt. (d) Daten des Filmes aus (a), (e) Daten des Filmes aus (b), (f) Daten des Filmes aus (c). Innerhalb der GISAXS-Streubilder wurde eine lineare Farbskala verwendet, in welcher rot hohe und blau niedrige Streuintensität bedeutet.

In Abbildung 7.6 (a) ist das AFM-Phasenbild des oben beschriebenen Filmes gezeigt. Das Bild weist auf eine ungeordnete und phasenseparierte Struktur hin. Wird der SV-Film 8 h im gesättigten Toluoldampf getempert, so resultiert nach der Behandlung eine Oberflächenstruktur, die gleichzeitig Streifen und Regionen ohne Muster besitzt (Abbildung 7.6 (b)). Die Streifenstruktur kann als stehende Lamelle interpretiert werden, während die Regionen ohne Muster liegenden Lamellen zugeordnet werden können. Wird die Temperzeit auf 20 h erhöht (Abbildung 7.6 (c)), so zeigt das gesamte Bild eine Streifenstruktur. Dies weist darauf hin, dass die Lamellen vorzugsweise senkrecht zum Substrat orientiert sind. Das Streifenmuster weist viele Defekte auf und zeigt keine weitreichende Ordnung. Die Zuordnung der einzelnen Blöcke in den AFM-Phasenbildern kann anhand der Werte für die Young'schen Moduln erfolgen, da diese den Härtegrad eines Materials bestimmen. Für PVP wurde er bei Raumtemperatur zu 3,5 GPa und für PS zu 3,0 GPa bestimmt [172, 208]. Da das härtere Material im repulsiven Bereich des ‚Tapping-Mode‘ eine größere Phasenverschiebung aufweist, als das weichere Material, können im AFM-Phasenbild die herausragenden Domänen, welche eine höhere Phasenverschiebung aufweisen, PVP zugeordnet werden. Die eingesenkten Domänen im AFM-Phasenbild stellen somit die PS-Phase dar. Um diese Aussage zu stärken, wird das zu Abbildung 7.6 (c) gehörige AFM-Topographiebild hinzugezogen (Abbildung 7.7). Allgemein gilt, dass die unterschiedliche Löslichkeit der verschiedenen Blöcke in einem Blockcopolymer zu eindeutigen Merkmalen im Topographiebild führt [169, 170]. Da Toluol ein besseres Lösungsmittel für den PS-Block ist (siehe Kapitel 7.1) wird erwartet, dass die PVP-Domänen über den PS-Domänen herausragen (Erklärung siehe Kapitel 5.1). Da dies der Fall ist, kann die herausragende Phase eindeutig PVP und die eingesenkte Phase dem PS zugeordnet werden. Die charakteristischen lateralen Abstände der Lamellen, welche aus den AFM-Daten erhalten werden können, betragen  $42 \pm 4$  nm. Verglichen mit dem Wert für den lamellaren Abstand, der für das Volumenmaterial bestimmt wurde ( $L_0 = 38 \pm 2$  nm) [92], ist der aus den AFM-Daten erhaltene Wert höher. Dies stimmt mit kürzlich ermittelten experimentellen und theoretischen Ergebnissen überein, die zeigen dass eine senkrechte Anordnung der Lamellen durch Grenzflächenwechselwirkungen zwischen den beiden Blöcken A und B stabilisiert ist. Im Falle einer senkrechten Orientierung der



Lamellen zum Substrat sind die Grenzflächenwechselwirkungen schwächer, was zu größeren Abständen verglichen mit einer Orientierung der Lamellen parallel zum Substrat und folglich zu größeren Abständen verglichen zum Volumenmaterial führt [209].

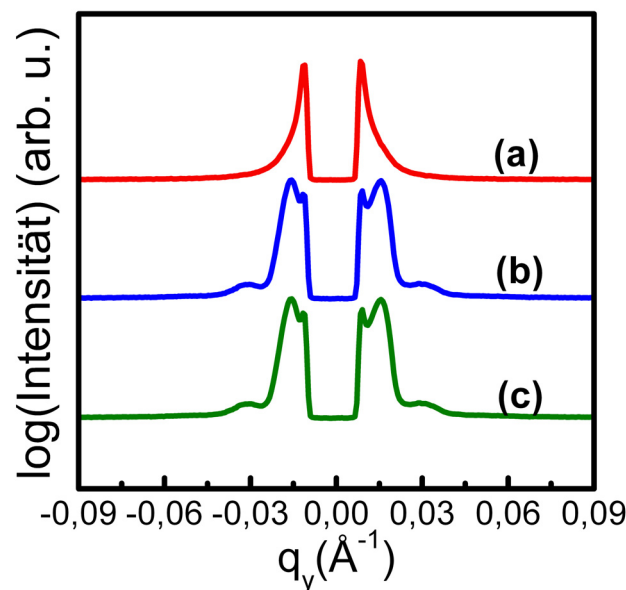


**Abbildung 7.7:** AFM-Bilder zu Abbildung 7.6 (c) eines  $745 \pm 2$  nm dicken SV-Filmes nach 20 h Tempern im gesättigten Toluoldampf ( $p = p_{sat}$ ) und anschließendem Trocknen mit Argon. (a): Topographie ( $\Delta z = 0 - 40$  nm), (b): Phase ( $\Delta \phi = 0 - 20^\circ$ ). Hell: PVP, dunkel: PS.

Um die innere Struktur der Filme aufzuklären und sie in Bezug zu den Oberflächenstrukturen aus den AFM-Bildern setzen zu können (Abbildung 7.6), wurden GISAXS-Messungen an den selben Proben durchgeführt. Der Einfallswinkel der Strahlung wurde mit  $0,048^\circ$  so gewählt, dass er über dem gemessenen kritischen Winkel des Polymerfilmes ( $\theta_c = 0,044^\circ$ ), aber unter dem kritischen Winkel des Siliziumsubstrates ( $\theta_c = 0,22^\circ$ ) lag [125]. Somit wurde gewährleistet, dass der ganze Film von der Röntgenstrahlung durchdrungen wurde. Abbildung 7.6 (d)-(f) zeigt die entsprechenden GISAXS-Streubilder der SV-Polymerfilme aus Abbildung 7.6 (a)-(c). Die Skizzen unter den Streubildern sollen die daraus geschlossene Anordnung der SV-Lamellen im Film schematisch verdeutlichen. Die GISAXS-Streubilder zeigen die

diffuse Streuung und enthalten Informationen über die Strukturen der Diblock-copolymerfilme. Sind die Lamellen parallel zum Substrat orientiert, so erscheinen sie als Streifen mit einem regulären Abstand in  $q_z$ . Sind die Lamellen senkrecht zum Substrat orientiert, so erscheinen sie als Streifen mit regulären Abständen entlang  $q_y$ . Ringe oder partielle Ringe deuten auf eine ungeordnete Struktur der Lamellendomänen oder geneigte Lamellen bezüglich zur Grenzfläche hin [127, 210].

Nach dem Lackschleudern aus der Toluollösung, besitzt der SV-Film eine ungeordnete Struktur ohne weitreichende Ordnung, was auch dem Streubild in Abbildung 7.6 (d) entnommen werden kann. Abbildung 7.8 zeigt die korrespondierenden Schnitte durch die GISAXS-Streubilder aus Abbildung 7.6 (d)-(f) bei  $q_z = 0,0171 \text{ \AA}^{-1}$ . Die aus diesen Schnitten erhaltenen Kurven sind SAXS-Messungen gleichzusetzen und erhalten somit Informationen über die Struktur und charakteristischen Abstände.

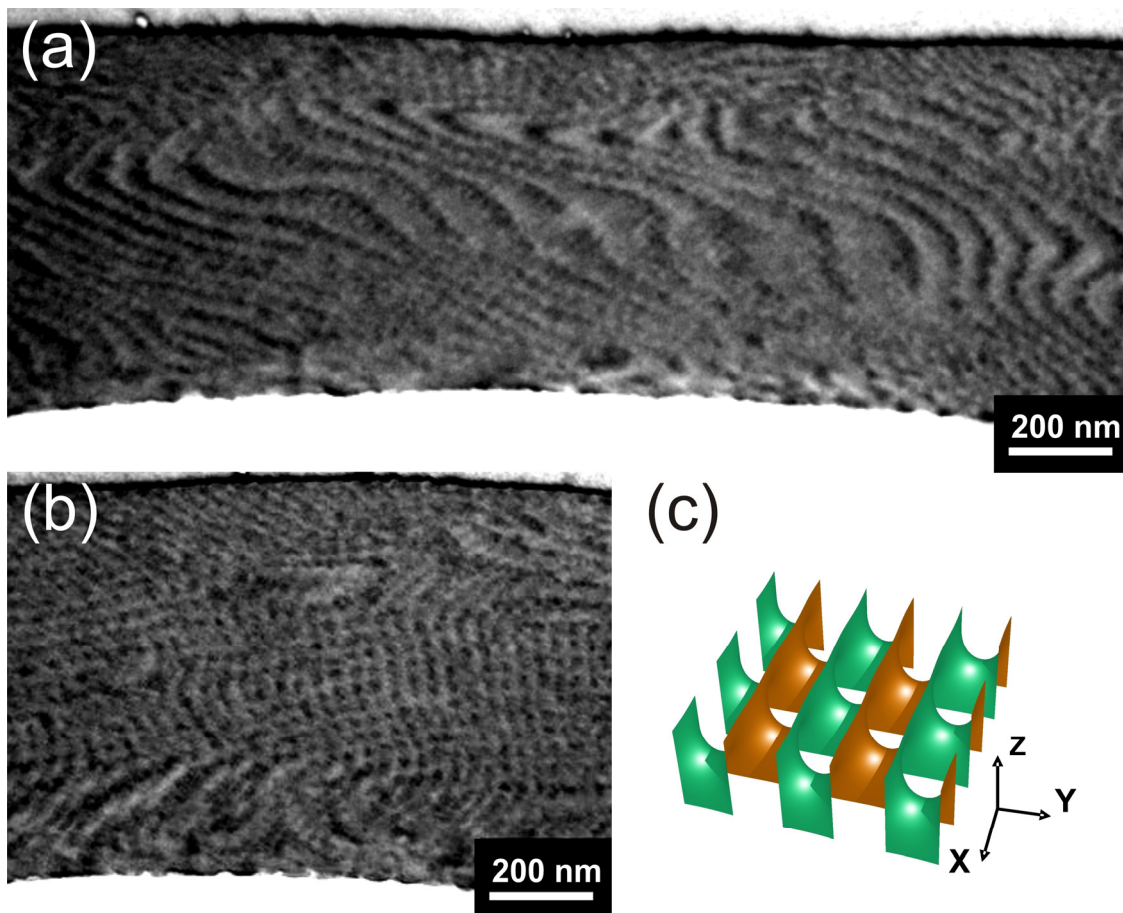


**Abbildung 7.8:** Schnitte der zweidimensionalen GISAXS-Streubilder bei  $q_z = 0,0171 \text{ \AA}^{-1}$  aus Abbildung 7.6 (d)-(f). (a): Schnitt zur Abbildung 7.6 (d) nach 0 h Tempern, (b): Schnitt zur Abbildung 7.6 (e) nach 8 h Tempern, (c): Schnitt zur Abbildung 7.6 (f) nach 20 h Tempern im Toluoldampf. Die einzelnen Kurven wurden normiert und zur Veranschaulichung mit einem Offset übereinander verschoben.



Wird die Polymerprobe 8 h im gesättigten Toluoldampf getempert, so ändert sich das GISAXS-Streubild signifikant. Es zeigt schwach geneigte aus der Ebene herausführende Reflexe bei  $q_y = 0,0156 \text{ \AA}^{-1}$  und  $q_y = 0,0312 \text{ \AA}^{-1}$ . Das Verhältnis der Reflexe von 1 : 2 bestätigt die vorliegende lamellare Struktur mit einem Abstand der Lamellen von  $d_{\text{lam}} = 403 \text{ \AA}$  ( $d_{\text{lam}} = 2\pi/q_y$ ) (Abbildung 7.8 (b)). Ein schwacher Ring, der die starken Reflexionen bei  $q_y = 0,0312 \text{ \AA}^{-1}$  umgibt, ist zusätzlich sichtbar. Dieser weist auf eine willkürliche Ordnung der Lamellen hin. In Kombination mit dem zugehörigen AFM-Bild (Abbildung 7.6 (b)) deuten diese Beobachtungen auf eine gemischte Morphologie der Lamellen hin. Der aus Abbildung 7.8 (b) ermittelte Abstand der Lamellen von  $d_{\text{lam}} = 403 \text{ \AA}$  ist in Übereinstimmung mit dem lamellaren Abstand, welcher im Volumenmaterial bestimmt wurde ( $L_0 = 38 \pm 2 \text{ nm}$ ). Wird die Temperzeit auf 20 h erhöht, so wird die Intensität der aus der Ebene herausragenden Reflexe bei  $q_y = 0,0156 \text{ \AA}^{-1}$  und  $q_y = 0,0312 \text{ \AA}^{-1}$  (Abbildung 7.6 (f) und Abbildung 7.8 (c)), im Vergleich zur Abbildung 7.6 (e) erhöht. Dies lässt den Schluss zu, dass die Lamellen nach 20 h im ganzen Film vorzugsweise senkrecht zum Substrat orientiert sind. Diese Aussage wird durch das zugehörige AFM-Bild gestützt (Abbildung 7.6 (c)).

Während AFM eine Methode ist um die Oberflächenstruktur der Polymerfilme zu bestimmen und GISAXS eine gemittelte Orientierung der Mikrodomänen durch den gesamten Film liefert, wurden TEM-Querschnitte benutzt um die Orientierung der Lamellen vom Substrat zur Filmoberfläche festzustellen. Vor den TEM-Aufnahmen wurden die Blockcopolymerfilme mit einer 3 nm dicken Platinschicht bedampft, in Epoxidharz eingebettet und unter einem Winkel von  $35^\circ$  mit einem Diamantmesser geschnitten (genaue Vorgehensweise siehe Kapitel 3.4.1). Schließlich wurden die dünnen Schnitte 15 Minuten Rutheniumtetraoxiddampf ausgesetzt, um den Elektronenkontrast zwischen den beiden Blöcken zu verbessern.  $\text{RuO}_4$  reagiert bevorzugt mit PVP und lässt die Mikrodomänen im TEM-Bild schwarz erscheinen, wohingegen PS grau im Bild erscheint [103]. Abbildung 7.9 (a) zeigt einen TEM-Querschnitt eines  $745 \pm 2 \text{ nm}$  dicken SV-Filmes, welcher aus einer Toluollösung lackgeschleudert und 20 h im gesättigten Toluoldampf getempert wurde.



**Abbildung 7.9:** TEM-Aufnahmen eines aus einer Toluollösung lackgeschleuderten SV-Filmes nach 20 h Tempern im gesättigten Toluoldampf und Kontrastieren mit  $\text{RuO}_4$ . Die aufgedampfte Platinschicht ist als dünner und schwarzer Streifen in (a) und (b) im oberen Bereich zu erkennen. PVP erscheint im Bild dunkel und PS grau. Die Filmdicke beträgt  $745 \pm 2$  nm und repräsentiert das Verhalten im Bereich von  $19L_0 \leq d \leq 22L_0$ . (a) Die Lamellen sind senkrecht zum Substrat orientiert. (b) Die im Mechanismus auftretende Rasterstruktur besteht aus zwei Lamellenorientierungen, die um  $90^\circ$  gegeneinander verdreht sind (kreuzähnliche Struktur). (c) Simulation der ersten Scherkschen Minimalfläche.

Die aufgedampfte Platinschicht befindet sich an der Grenzlinie zwischen Polymerfilm und Epoxidharz und markiert die ehemalige Polymer/Luft-Grenzfläche. Das TEM-Bild zeigt eine weitgehend senkrechte Anordnung der lamellaren Mikrodomänen zum Substrat. Darüber hinaus können stehende aber geneigte Lamellen erkannt werden. Abbildung 7.9 (b) zeigt eine andere Stelle der gleichen Probe. Hier ist das Zwischenstadium bei der Bildung stehender Lamellen erkennbar. Metastabile Defekte so genannte gedrehte Korngrenzen (engl.: twisted grain boundaries) sind erkennbar. Das

gerasterte quadratische Gitter zeigt Gebiete, in denen sich die Ebenen der Lamellen schneiden. Gedrehte Korngrenzen wurden das erste Mal von Thomas beschrieben [211]. Zwei benachbarte Korngrenzen, bestehend aus parallelen Stapeln von sich abwechselnden AB Lamellen, werden dabei um eine Achse, die senkrecht zur Ebene der Korngrenzen steht, gegeneinander verdreht. Beträgt der Drehwinkel  $90^\circ$ , werden zwei Gruppen von Ebenen in gleichmäßigen Abständen verbunden. Eine so genannte erste Scherksche Fläche, die eine Minimalfläche beschreibt, wurde als Modell für eine Drehung der Korngrenzen um  $90^\circ$  in lamellaren Systemen vorgeschlagen. Eine Minimalfläche ist eine Fläche im Raum, die lokal minimalen Flächeninhalt hat. Eine solche Oberfläche ist in Abbildung 7.9 (c) gezeigt [212]. Das Korngrenzengebiet (engl.: grain boundary region) zwischen zwei Lamellen, die um  $90^\circ$  gegeneinander gedreht sind, das als weitere Oberfläche interpretiert werden kann, stellt einen Defekt in der Mikrostruktur dar und ist thermodynamisch nicht stabil.

### 7.3 Einfluss der Filmdicke auf die Orientierung der Lamellen

Die Orientierung der Lamellen senkrecht zum Substrat findet interessanterweise nur in einem bestimmten Filmdickenbereich statt. Für das Polymer SV wurde der Bereich bei einem charakteristischem Abstand der Lamellen von  $L_0 = 38 \pm 2$  nm (ermittelter Abstand aus SAXS-Messungen im Volumenmaterial) für eine Filmdicke zwischen  $19L_0$  und  $22L_0$  eingegrenzt. Werden Polymerfilme anderer Dicke 20 h im gesättigten Toluoldampf getempert, so orientieren sich die Lamellen parallel zum Substrat. Für den Filmdickenbereich von  $6L_0 < d < 19L_0$  ist die Struktur eines  $685 \pm 2$  nm dicken SV-Filmes nach 20 h Tempern im gesättigten Toluoldampf und anschließendem Trocknen mit Argon exemplarisch gezeigt. Abbildung 7.10 zeigt das AFM-Topographie- und Phasenbild des Filmes, wohingegen Abbildung 7.11 den TEM-Querschnitt derselben Probe zeigt. Die TEM-Querschnitte wurden ebenfalls mit Platin bedampft, in Epoxidharz eingebettet und mit  $\text{RuO}_4$  kontrastiert. Die AFM-Bilder zeigen eine Oberflächenstruktur ohne Muster (Abbildung 7.10). Dies deutet auf Lamellen hin, die

parallel zum Substrat orientiert sind, welches von dem entsprechenden TEM-Querschnitt derselben Probe bestätigt wird.

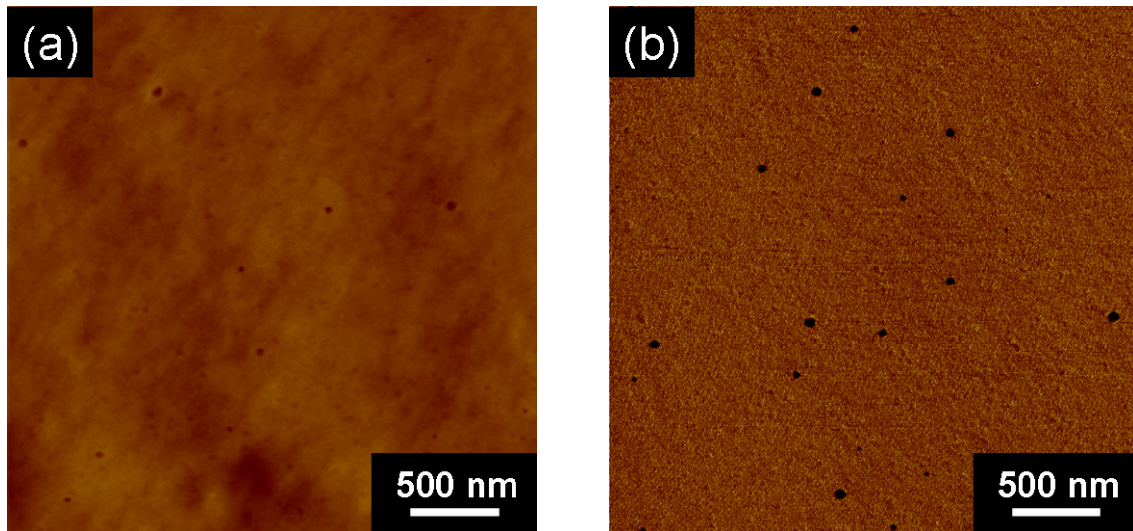


Abbildung 7.10: AFM-Bilder eines  $685 \pm 2$  nm dicken SV-Filmes nach 20 h Tempern im gesättigten Toluoldampf und anschließendem Trocknen mit Argongas. (a) Topographie ( $\Delta z = 0 - 30$  nm), (b) Phase ( $\Delta \phi = 0 - 5^\circ$ ).

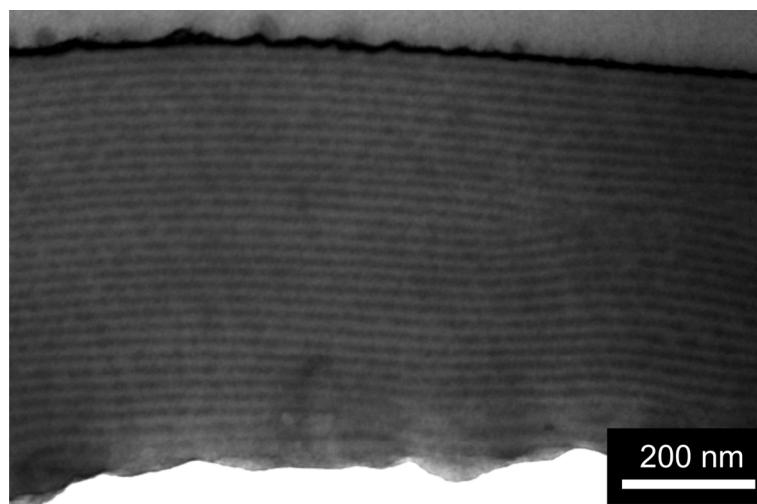
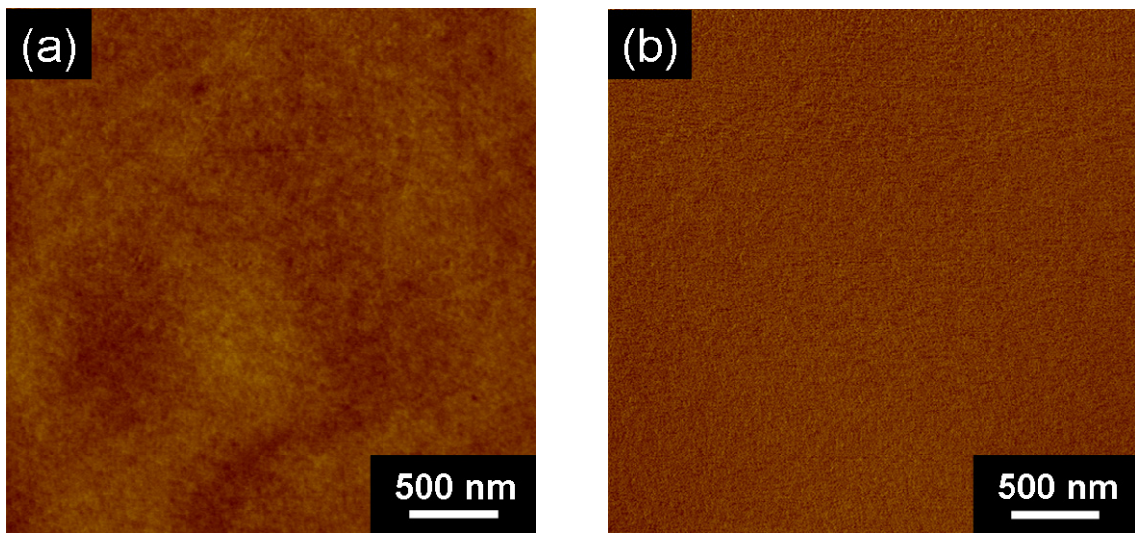


Abbildung 7.11: TEM-Aufnahme des Filmquerschnittes der Probe aus Abbildung 7.10.

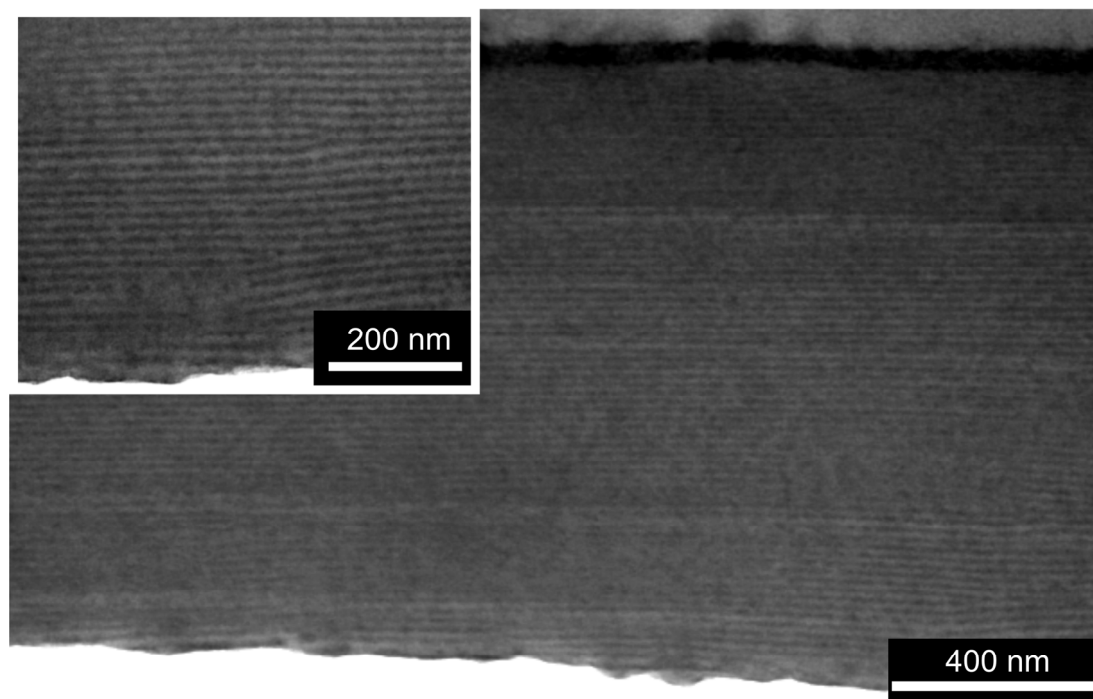
Wird eine Filmdicke von  $d > 22 L_0$  gewählt, so liegen auch hier die Lamellen parallel zum Substrat. Als Beispiel für diesen Filmdickenbereich ist ein  $1183 \pm 4$  nm dicker SV-Film nach 20 h Tempern im gesättigten Toluoldampf und anschließendem Trocknen mit Argon gezeigt. Sowohl die AFM-Bilder (Abbildung 7.12) als auch der TEM-Querschnitt derselben Probe (Abbildung 7.13) zeigen Lamellen, die parallel zum Substrat orientiert sind. Die Beobachtung, dass die Lamellen in den dickeren Filmen parallel zum Substrat orientiert sind, weist darauf hin, dass die parallele Anordnung eine Gleichgewichtsstruktur darstellt. Die Anordnung der Lamellen parallel zum Substrat ist folglich keine Konsequenz der limitierten Temperzeit.



**Abbildung 7.12:** AFM-Bilder eines  $1183 \pm 4$  nm dicken SV-Filmes nach 20 h Tempern im gesättigten Toluoldampf und anschließendem Trocknen mit Argongas. (a) Topographie ( $\Delta z = 0 - 10$  nm), (b) Phase ( $\Delta \phi = 0 - 5^\circ$ ).

In dünnen Blockcopolymerfilmen wird eine parallele Anordnung der Lamellen zum Substrat durch präferenzielle Wechselwirkung eines Blockes zu den Grenzflächen (Substrat bzw. Luft) verursacht. Da sich PVP vorzugsweise am Substrat anlagert, sind die Lamellen von SV parallel zum Substrat orientiert. Wird die Filmdicke erhöht, so liegen die mittleren Lamellenlagen außerhalb der Grenzflächenfelder.



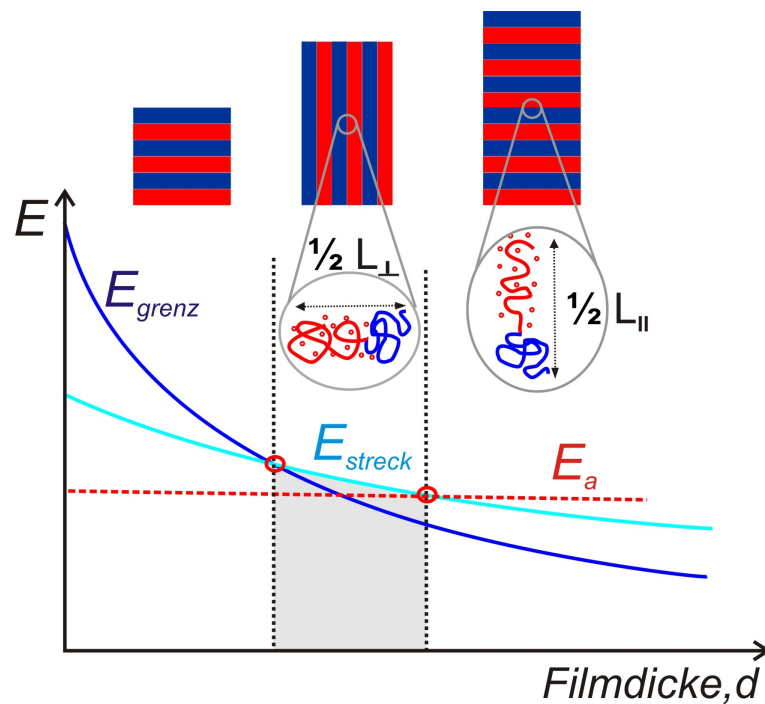


**Abbildung 7.13: TEM-Aufnahme des Filmquerschnittes der Probe aus Abbildung 7.12.**

Nach den Arbeiten von Kim wurde eine senkrechte Orientierung von zylindrischen Mikrodomänen in dicken Filmen durch gerichtete Lösungsmittelverdampfung erhalten [213]. An der Filmoberfläche verdampfte das Lösungsmittel schneller als im Filminneren, so dass sich an der Oberfläche die zylindrische Struktur ausbildete, wohingegen die Struktur zur gleichen Zeit im Filminneren ungeordnet war. Die Verdampfung des Lösungsmittels stellte ein Gradientenfeld dar. Elbs temperierte lamellare Diblockcopolymere in verschiedenen Lösungsmitteln und untersuchte den anschließenden Trocknungsprozess [169]. Wurde das Lösungsmittel in den Polymerfilmen langsam entfernt, so orientierten sich die Lamellen parallel zum Substrat. Eine senkrechte Orientierung der Lamellen zum Substrat wurde erzielt, wenn das Lösungsmittel im Polymerfilm schnell entfernt wurde. Khanna richtete zylindrische Mikrodomänen durch Trocknen der Struktur am Ordnungs-Unordnungsübergang in dicken Polymerfilmen (600 - 800 nm) senkrecht zum Substrat aus [214]. Der Einfluss eines Grenzflächenfeldes bzw. eines Gradientenfeldes sollte jedoch keine Abhängigkeit

von den Parametern Filmdicke und Temperzeit (im Fall eines gerichteten Trocknens) zeigen.

Um die unerwartete Lamellenorientierung im Bereich von  $19L_0 \leq d \leq 22L_0$  zu erklären, wird ein phänomenologisches Modell aufgestellt. Dieses betrachtet die freie Energie einer einzelnen Blockcopolymerkette in der Mitte des Polymerfilmes als Funktion der Filmdicke (siehe Abbildung 7.14). In selektiv im Lösungsmitteldampf getemperten lamellaren Blockcopolymerfilmen gibt es zwei energetische Beiträge: die Grenzflächenenergie  $E_{\text{grenz}}$ , hervorgerufen durch die Grenzflächen Substrat und Luft, und die Streckenergie  $E_{\text{streck}}$ , welche die Differenz der Energien zwischen der Anordnung der Kette parallel und senkrecht zum Substrat darstellt.



**Abbildung 7.14:** Schematischer Verlauf der Grenzflächenenergie  $E_{\text{grenz}}$ , der Streckenergie  $E_{\text{streck}}$  und der Aktivierungsenergie  $E_a$  der Reorientierung von liegenden Lamellen zu stehenden Lamellen als Funktion der Filmdicke.

Die Streckenergie steht in Verbindung mit dem selektivem Quellen. Die Aktivierungsenergie  $E_a$  ist diejenige Energie die benötigt wird, um den Übergang einer

Kette von einer parallelen Anordnung zu einer senkrechten Anordnung, bezüglich der Grenzflächen, zu aktivieren. Diese Energie ist thermischer Art und ist abhängig von der Mobilität des Filmes bzw. dem Molekulargewicht und folglich dem Polymerisationsgrad  $N$  des Polymers. Sie ist für ein bestimmtes Polymersystem konstant und unabhängig von der Filmdicke. Somit kann folgende Proportionalitätsgleichung aufgestellt werden:

$$E_a \propto N \quad (7.1)$$

Nach theoretischen Berechnungen werden parallele Anordnungen zum Substrat oder einer Oberfläche bevorzugt, wenn eine Vorzugsbenetzung und eine erhöhte Dichte der Kettenenden in Substratnähe vorliegen. Im Volumenmaterial sind die Polymerketten senkrecht zu den Lamellengrenzflächen orientiert, was einen Entropieverlust zur Folge hat. Kommen die gestreckten Ketten in Kontakt mit Grenzflächen (Substrat, Luft), wird eine Orientierung entlang dieser stabilisiert, was zu einer Verkleinerung des Entropieverlustes führt [215-217]. Die Kombination der beiden Effekte ist die treibende Kraft dafür, dass in dem hier vorliegenden Fall die Lamellen senkrecht zu den Grenzflächen (Substrat/Luft) orientiert sind.

Der Einfluss der Grenzflächenfelder  $E_{\text{grenz}}$  ist typischerweise an den Grenzflächen selbst maximal (am effektivsten für dünne Filme), so dass die Grenzflächenenergie für dünne Filme hoch ist. Der Einfluss der Grenzflächenfelder und die entsprechende Energie sinken mit größerem Abstand zu den Grenzflächen und folglich mit höherer Filmdicke (siehe Abbildung 7.14) [209]. Die Abhängigkeit der beiden Größen kann wie folgt ausgedrückt werden:

$$E_{\text{Grenz}} \propto \frac{1}{d} \quad (7.2)$$

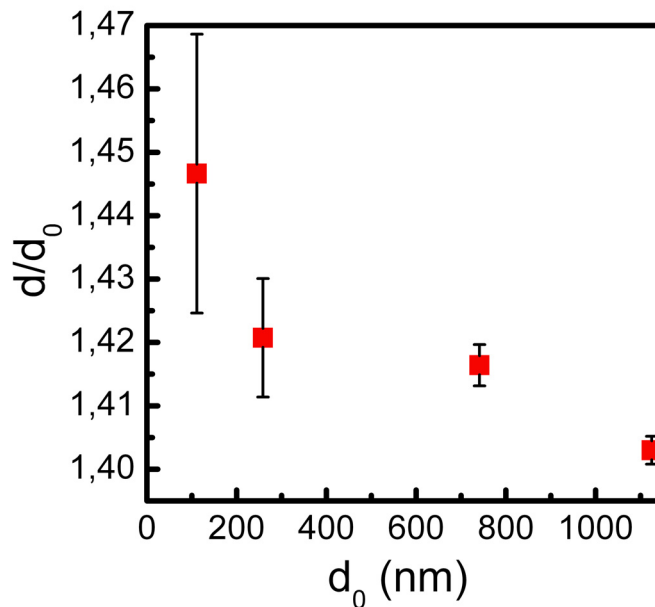


Für die Streckenergie, die mit dem selektiven Quellen einer einzelnen Kette in der Filmmitte zusammenhängt, wird angenommen, dass sie wie die Grenzflächenenergie mit zunehmender Filmdicke sinkt. Der Grund hierfür ist, dass dicke Polymerfilme weniger stark quellen als dünne Polymerfilme (Abbildung 7.15). Da die Grenzflächenenergie proportional zum lamellaren Abstand im Quadrat ist und nach Lai [218] der lamellare Abstand eine Funktion des Volumenbruches des Polymers im Lösungsmittel  $\phi_p$  ist, ergibt sich folgende Proportionalitätsgleichung:

$$E_{Streck} \propto (L_{\parallel} - L_{\perp})^2 \propto \phi_p^{-2\beta} \quad (7.3)$$

In dieser Gleichung hängt der Exponent  $\beta$  von der Selektivität des Lösungsmittels ab. Für unselektive Lösungsmittel besitzt  $\beta$  Werte zwischen -0,5 und -0,3. Für selektive Lösungsmittel, wie in diesem Fall, besitzt  $\beta$  Werte zwischen 0,2 und 0,7 [218]. Um die Abhängigkeit des Quellgrades der Polymerfilme von der Filmdicke zu untersuchen, wurden SV-Polymerfilme verschiedener Dicke 20 h lang in der in-situ Ellipsometerkammer (siehe Abbildung 6.1) gequollen und ihre Filmdicke mittels Ellipsometrie bestimmt. Weiterhin wurde im Experiment sichergestellt, dass die Gleichgewichtsfilmdicke bei allen Filmen nach 20 h erreicht wurde. In Abbildung 7.15 ist der Quotient der gequollenen Filmdicke  $d$  nach 20 h und die Dicke des komplett getrockneten Filmes  $d_0$  als Funktion von  $d_0$  dargestellt. Dem Schaubild kann entnommen werden, dass ein 112 nm dicker SV-Film ca. 4 % mehr quillt als ein 1125 nm dicker SV-Film. Aus den Daten kann gefolgert werden, dass dünnere Polymerfilme stärker quellen als dicke Polymerfilme und somit auch die Polymerketten mehr gestreckt werden. Demzufolge ist der Beitrag der Streckenergie für dünne Filme höher als für dicke Filme. Da dieser Effekt sehr klein ist, ist auch die Abnahme des energetischen Beitrages der Streckenergie  $E_{streck}$  in Abhängigkeit von der Filmdicke kleiner als der entsprechende Beitrag für die Grenzflächenenergie  $E_{grenz}$ . Sowohl die Grenzflächenenergie als auch die Streckenergie sinken als Funktion der Filmdicke. Zwar ist der Wert der Streckenergie für dünne Filme höher als die Aktivierungsenergie des Übergangsprozesses und ein

Übergang wäre möglich, allerdings ist die Grenzflächenenergie höher als die Streckenergie und die Lamellen ordnen sich demzufolge parallel zur Grenzfläche an.



**Abbildung 7.15:** Quellverhalten des Polymers SV bei einem Dampfdruck von  $p = p_{sat}$  im Toluoldampf als Funktion der Anfangsfilmstärke. Der Parameter  $d$  bezeichnet die Filmstärke des gequollenen Filmes nach 20 h Tempern,  $d_0$  die Filmstärke des Polymers im trockenen Zustand. Die Kurve zeigt, dass die Polymerfilme mit zunehmender Filmstärke weniger stark quellen.

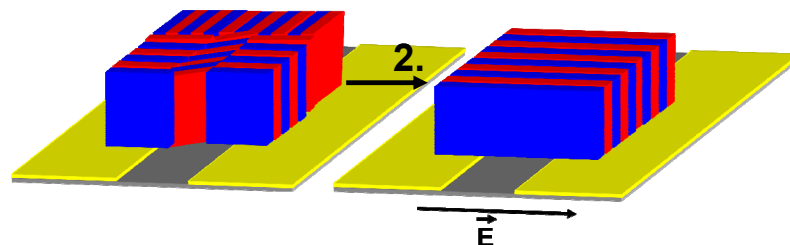
Wird die Filmstärke erhöht, für das hier gezeigte System SV wäre das die Filmstärke im Bereich von  $19L_0 \leq d \leq 22L_0$ , so ist der Wert der Streckenergie in diesem bestimmten Filmdickenbereich höher oder gleich dem Wert der Grenzflächenenergie. In diesem Fall haben die Lamellen keine Präferenz sich parallel zur Grenzfläche auszurichten. Weiterhin ist in diesem Filmdickenbereich der Wert für die Streckenergie höher als die Aktivierungsenergie des Prozesses und eine senkrechte Anordnung der Lamellen zum Substrat ist möglich. Wird die Filmstärke weiter erhöht ( $d > 22L_0$ ), so ist zwar die Streckenergie höher als die Grenzflächenenergie, aber beide werden kleiner als die Aktivierungsenergie. Demzufolge wäre eine Anordnung der Lamellen senkrecht zum Substrat zwar möglich, aber der Prozess ist aufgrund der höheren Aktivierungsenergie

gehemmt. Da die Aktivierungsenergie eine Funktion des Polymerisationsgrades ist, sollte bei Erniedrigung des Molekulargewichtes bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen, eine Anordnung der Lamellen senkrecht zum Substrat möglich sein.

Aus den oben genannten Überlegungen kann auf den Mechanismus der Orientierung der Lamellen senkrecht zum Substrat geschlossen werden. Der Orientierungsprozess kann wie folgt erklärt werden. Von der Filmmitte aus beginnt die Nukleation von einzelnen Lamellen, die senkrecht zum Substrat orientiert sind. Hieraus wachsen die senkrecht zum Substrat ausgerichteten Domänen. Indizien für den vorgeschlagenen Mechanismus sind das Auftreten der ersten Scherkschen Minimalfläche und die Beobachtung von gekippten Lamellen. Die Orientierung aller Lamellen parallel zum Substrat ist energetisch sehr aufwendig. Daher erreichen nicht alle Lamellen die ideale Orientierung.

## 7.4 Ausrichtung im elektrischen Feld

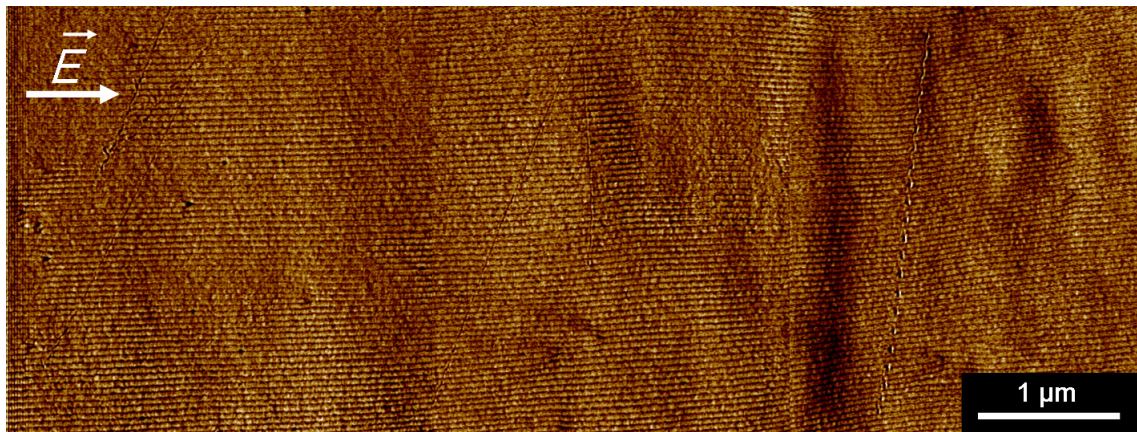
Für die Experimente im elektrischen Feld wurden Elektroden auf ein Glassubstrat aufgedampft. Der Elektrodenabstand betrug  $10\text{ }\mu\text{m}$  und die Elektrodenhöhe  $55\text{ nm}$  ( $5\text{ nm}$  Chrom,  $50\text{ nm}$  Gold). Die Filme des Polymers SV wurden aus einer 8 gew%igen Toluollösung auf die gereinigten Glassubstrate lackgeschleudert. Die Filmdicke betrug  $745 \pm 2\text{ nm}$ .



**Abbildung 7.16:** Schematische Darstellung der Ausrichtung senkrecht stehender Lamellen. Die aufgestellten Lamellen werden durch Anlegen des elektrischen Feldes parallel zum elektrischen Feldvektor orientiert. Damit wird eine dreidimensionale Ausrichtung der Domänen erreicht.

Der Polymerfilm wurde dann 20 h im gesättigten Toluoldampf bei einer angelegten Feldstärke von  $15 \text{ V}/\mu\text{m}$  getempert. Anschließend wurde er unter angelegtem elektrischem Feld mit Argon getrocknet, um die Struktur einzufrieren. Der dielektrische Kontrast  $\Delta\epsilon$  der beiden Blöcke, der dazu führt dass die Domänen sich parallel zum elektrischen Feldvektor orientieren, beträgt für SV in Toluol  $\Delta\epsilon_{SV,Tol} \approx 3,6$ . Mit Hilfe des elektrischen Feldes wird eine dreidimensionale Orientierung erzielt. Dies ist in Abbildung 7.16 schematisch dargestellt. Hier ist der Übergang eines lamellaren Diblockcopolymerfilmes AB nach Tempern im selektiven Lösungsmittel, von aufrechtstehenden Lamellen ohne Vorzugsorientierung (die verschiedenen Korngrenzen sind statistisch verteilt), zu senkrechten Lamellen gezeigt. Die Lamellen sind zusätzlich parallel zum elektrischen Feldvektor orientiert. Das Ergebnis des entsprechenden Experimentes ist in Abbildung 7.17 dargestellt. Abbildung 7.17 zeigt ein großflächiges AFM-Bild mit den Abmessungen  $11 \times 7 \mu\text{m}^2$ . Da die Elektrodenhöhe 13,5 Mal kleiner als die Filmdicke ist, wird nach den theoretischen Berechnungen von Tsori [145] und den Simulationsergebnissen der vorliegenden Arbeit (Kapitel 4) erwartet, dass in diesem Filmdickenbereich die Komponente des elektrischen Feldvektors senkrecht zur Elektrode groß ist und die Komponente in der Ebene, d.h. in der eigentlichen Ausrichtungsrichtung, klein ist. Als Konsequenz der schwachen Komponente des elektrischen Feldvektors in der Ebene sollte eine Ausrichtung der Domänen im elektrischen Feld schlecht funktionieren. Abbildung 7.17 zeigt aber das Gegenteil. Ein hoch periodisches Muster, welches aufrechtstehende Lamellen parallel zum elektrischen Feldvektor zeigt, ist sichtbar. Diese Orientierung ist makroskopisch über ein großflächiges Gebiet ausgedehnt und weist eine geringe Defektdichte auf. Daraus kann geschlossen werden, dass für SV in diesem Filmdickenbereich die Feldkomponente in der Ebene groß genug ist, und es keinen sichtbaren Einfluss auf die Struktur gibt. Der charakteristische Abstand der Lamellen, welcher aus den AFM-Daten erhalten werden kann, beträgt  $42 \pm 4 \text{ nm}$ . Dieser Abstand stimmt mit dem charakteristischen Abstand der Lamellen ohne elektrisches Feld, welcher auch aus den AFM-Daten erhalten wurde, überein. Aus den AFM-Bildern kann gefolgert werden, dass das elektrische Feld den charakteristischen Lamellenabstand nicht beeinflusst. Die Kombination aus Verdampfung eines selektiven Lösungsmittels und dem gleichzeitigen Anlegen eines

elektrischen Feldes führt zu einer dreidimensionalen Orientierung. Die liegenden Lamellen werden durch ein selektives Lösungsmittel aufgestellt. Die auf diese Art und Weise aufgestellten Strukturen können zusätzlich durch Anlegen eines elektrischen Feldes parallel zum elektrischen Feldvektor orientiert werden, was zu einem defektfreien Streifenmuster führt.



**Abbildung 7.17:** Großflächiges AFM-Phasenbild ( $11 \times 7\ \mu\text{m}^2$ ) ( $\Delta\varphi = 0 - 20^\circ$ ) einer hochgeordneten lamellaren Struktur. Der 745 nm dicke SV Film wurde 20 h im gesättigten Toluoldampf bei einer angelegten Feldstärke von  $15\ \text{V}/\mu\text{m}$  getempert.

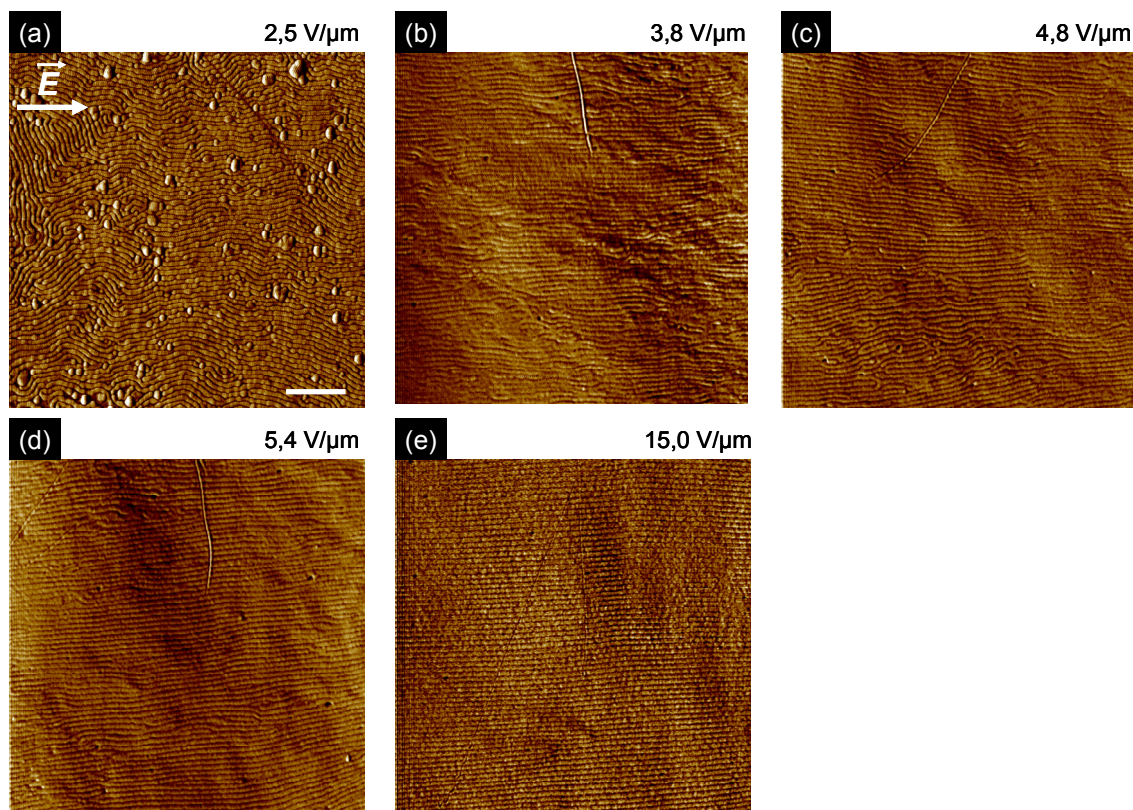
## 7.5 Einfluss der Feldstärke auf die Ordnung

Um den Einfluss der Feldstärke auf den Grad der Ausrichtung für dicke Filme des Polymers SV zu studieren, wurden analog der in Kapitel 5.3 vorgestellten Versuche, Experimente mit Elektroden mit Gradientengeometrie durchgeführt.

Für die durchgeführten Experimente im elektrischen Feld in Gradientenelektrodengeometrie wurde eine 8 gew%ige Lösung des Polymers in Toluol hergestellt. Nach dem Aufbringen des Polymers via Lackschleudern resultierte eine Filmdicke von  $745 \pm 2\ \text{nm}$ . Das Polymer wurde 20 h im gesättigten Toluoldampf bei einer angelegten Spannung von 75 V in der in Abbildung 5.6 beschriebenen Versuchsanordnung getempert. Danach wurden AFM-Messungen in der Mitte vom Elektrodenspalt bei



verschiedenen Elektrodenabständen und folglich unterschiedlichen Feldstärken durchgeführt.



**Abbildung 7.18:** Serie von AFM-Phasenbildern ( $\Delta\phi = 0 - 20^\circ$ ) eines  $745 \pm 2$  nm dicken SV-Filmes nach 20 h Tempern im gesättigten Toluoldampf bei verschiedenen Feldstärken. Der Skalierungsbalken in (a) entspricht einer Länge von 500 nm.

In Abbildung 7.18 (a)-(d) sind charakteristische Phasenbilder eines  $745 \pm 2$  nm dicken SV-Filmes unter den oben beschriebenen Versuchsbedingungen gezeigt, wohingegen das Bild (e) einem Versuch mit dem Elektrodenabstand  $10 \mu\text{m}$  bei einer anderen Spannung, aber sonst gleichen Versuchsbedingungen, entspricht. Alle Bilder zeigen ein Streifenmuster aufrechtstehender Lamellen. Abbildung 7.18 (a) zeigt schon bei einer Feldstärke von  $2,5 \text{ V}/\mu\text{m}$  eine periodische Orientierung der Domänen, die eine Vorzugsorientierung parallel zum elektrischen Feldvektor aufweisen. Somit kann die Grenzfeldstärke die nötig ist, um die Mikrodomänen zu orientieren, auf einen Wert

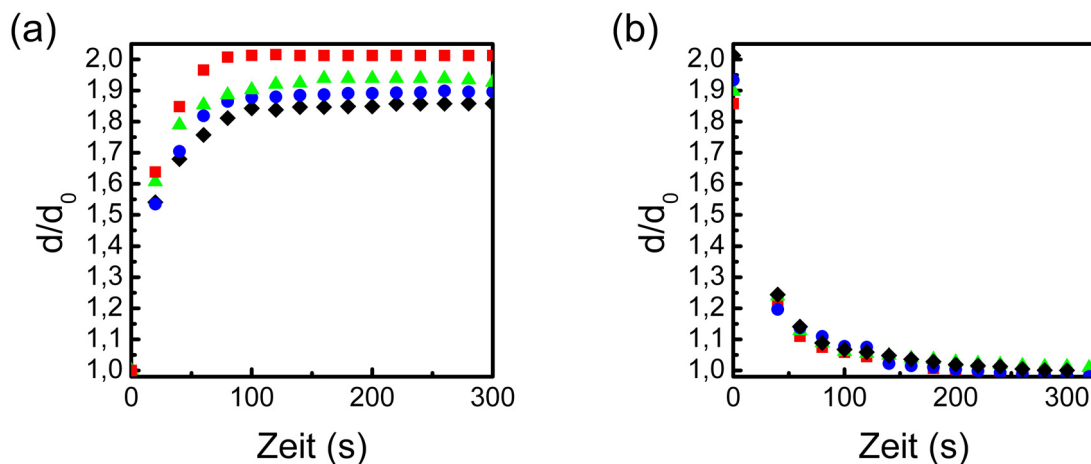
von  $\leq 2,5 \text{ V}/\mu\text{m}$  eingegrenzt werden. Wird die Feldstärke erhöht, so nimmt die Ordnung erkennbar zu (Abbildung 7.18 (b)-(e)). Bei einer angelegten Feldstärke von  $15 \text{ V}/\mu\text{m}$ , ist eine nahezu defektfreie Struktur erkennbar (siehe Abbildung 7.18 (e)). Beim Vergleich des Polymers SV mit dem Polymer SHM (siehe Kapitel 5.3) wird deutlich, dass für das Polymer eine halb so große Feldstärke benötigt wird, um den Reorientierungsprozess zu initiieren. Der Grund hierfür liegt im unterschiedlichen dielektrischen Kontrast  $\Delta\epsilon$  zwischen den Blöcken für die zwei verschiedenen Blockcopolymere. Er ist im Fall von SV sechs Mal so hoch wie für SHM. Zur Reorientierung des Polymers reicht aber eine sechs Mal niedrigere Feldstärke nicht aus, da PVP in SV eine attraktive Wechselwirkung zum Substrat hat, und diese Kräfte überwunden werden müssen. Die Bestimmung des Ordnungsparameters  $P_2$  aus den AFM-Daten konnte aufgrund des geringen Phasenkontrastes zwischen den zwei Polymerphasen für das Polymer SV nicht durchgeführt werden. Dieser führt zu einem sehr verrauschten Fourierspektrum mit einem Signal- zu Rauschverhältnis von 2:1 und somit einem Ordnungsparameter mit einem Fehler im Bereich von ca. 50%.

## 7.6 Versuche im Chloroformdampf

Um den Effekt des Lösungsmittels auf die Orientierung der Lamellenstruktur zu untersuchen, wurden ähnliche Experimente wie im Kapitel 7.2 beschrieben mit dem Lösungsmittel Chloroform durchgeführt. Chloroform ist ein gutes Lösungsmittel für beide Blöcke. Im Gegensatz zu Toluol ist es ein selektives Lösungsmittel für den polaren PVP-Block im Polymer. Die experimentell bestimmten Wechselwirkungsparameter liegen für das System PS/Chloroform bei  $\chi_{\text{PS/Chloroform}} = 0,24$  und für das System PVP/Chloroform bei  $\chi_{\text{PVP/Chloroform}} = -0,48$  [124]. Es wird erwartet, dass das Polymer SV im Chloroformdampf viel schneller und besser anquillt als in Toluol. Weiterhin sollte sich Chloroform aus den gequollenen Polymerfilmen mit Argon viel schneller entfernen lassen als Toluol. Dies wurde im Folgenden überprüft.

In Abbildung 7.19 (a) ist der Quotient aus Filmdicke  $d$  im gequollenen Zustand und der Filmdicke  $d_0$  im trockenen Zustand als Funktion der Zeit bei vier verschiedenen

Dampfdrücken dargestellt. Beim Sättigungsdampfdruck quillt der Film um das 2,01fache seiner ursprünglichen Filmdicke von 649 nm auf 1307 nm an. Im Lösungsmittel Toluol quoll das Polymer SV bei gleichem Dampfdruck nur um das 1,41fache seiner Ursprungsfilmdicke (Abbildung 7.4 (a)). Damit kann bestätigt werden, dass Chloroform ein gutes Lösungsmittel für beide Blöcke ist. Weiterhin wird die Gleichgewichtsfilmdicke schon nach einer Minute erreicht, und nicht nach 20 min wie im Fall des Toluols. In Abbildung 7.19 (b) sind die Trocknungskurven des Polymers SV gezeigt. Die Dicke des komplett getrockneten Filmes wird nach 5 min erreicht. Im Vergleich zu Toluol kann somit das Lösungsmittel Chloroform viel schneller entfernt werden. Das Entfernen von Toluol aus den Polymerfilmen zur Ursprungsfilmdicke dauerte mehrere Stunden (Abbildung 7.4 (b)).

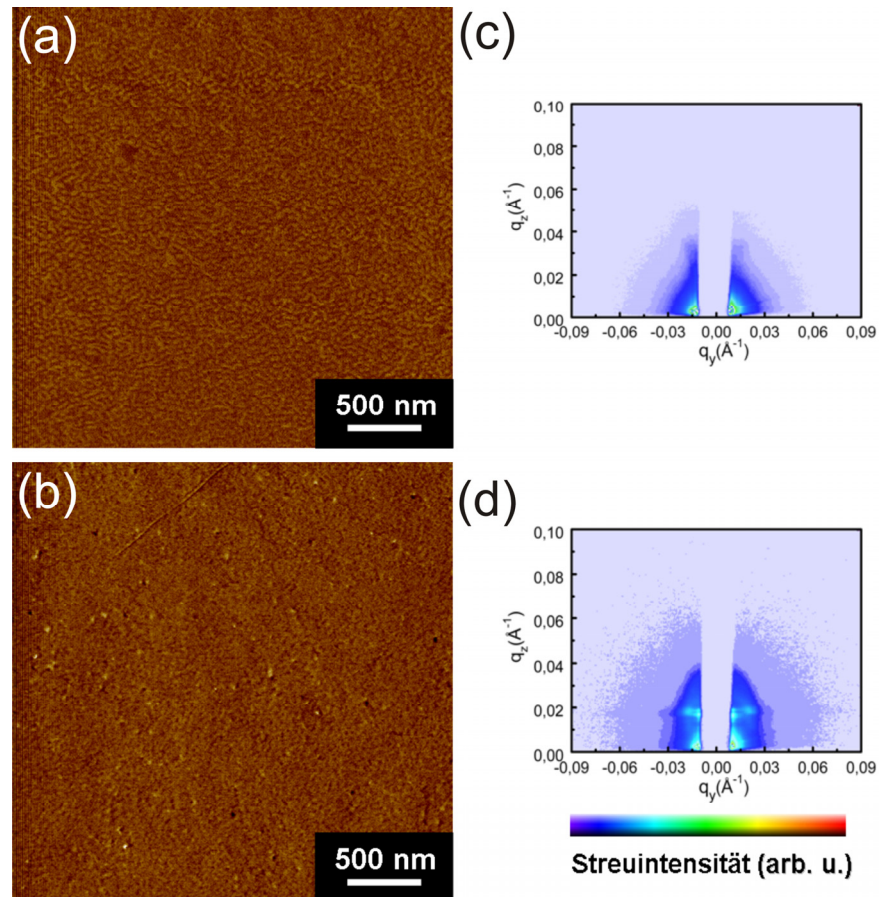


**Abbildung 7.19:** Quellverhalten des Polymers SV im Chloroformdampf (a) und Verhalten beim Trocknen mit Argon (b) als Funktion der Zeit. Der Parameter  $d$  bezeichnet die gequollene Filmdicke,  $d_0$  die Filmdicke des Polymers im trockenen Zustand. Die Messungen erfolgten in (a) bei vier verschiedenen Dampfdrücken: ■  $0,7 p_{sat}$  ▲  $0,8 p_{sat}$  ●  $0,9 p_{sat}$  ◆  $1,0 p_{sat}$ . Die Farbwahl in (b) repräsentiert, welcher Dampfdruck beim Quellen des jeweiligen Polymerfilmes vorherrschte.

Abbildung 7.20 (a) zeigt ein typisches AFM-Phasenbild eines  $745 \pm 2$  nm dicken SV-Filmes, welcher aus einer Chloroformlösung lackgeschleudert wurde. Hier zeigt sich eine ungeordnete Struktur. Wird der Polymerfilm 20 h gesättigtem Chloroformdampf (Abbildung 7.20 (b)) ausgesetzt, so mikrophasensepariert das Polymer nicht in



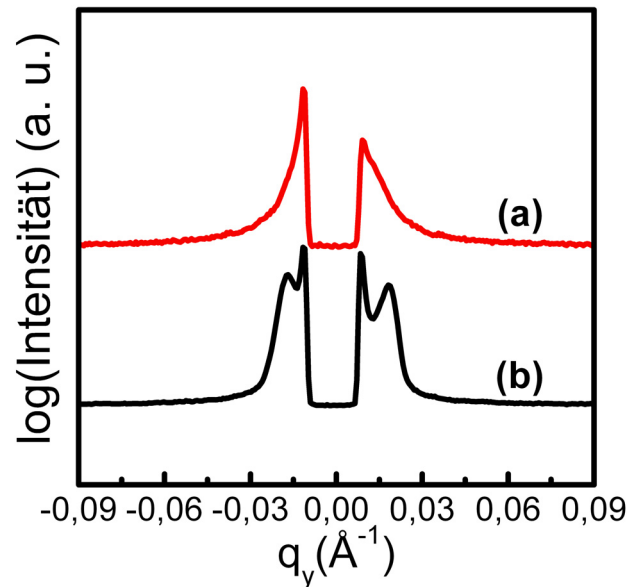
senkrecht zum Substrat gerichtet Lamellen. Dies kann aus dem AFM-Bild geschlossen werden, welches eine unstrukturierte Oberfläche zeigt. Der zugehörige TEM-Querschnitt der Probe (Abbildung 7.22) zeigt weder eine deutlich phasenseparierte Struktur noch eine langreichweitige Ausrichtung.



**Abbildung 7.20:** AFM-Phasenbilder eines  $745 \pm 2$  nm dicken SV-Filmes, welcher aus einer Chloroformlösung lackgeschleudert wurde ( $\Delta\phi = 0^\circ - 20^\circ$ ). (a) nach dem Lackerschleudern, (b) nach 20 h Tempern im gesättigten Chloroformdampf. Entsprechende GISAXS-Streubilder (Eintrittswinkel von  $0,048^\circ$  mit voller Eindringtiefe des Strahles) sind auf der rechten Seite der Abbildung dargestellt. (c) Daten des Filmes aus (a), (d) Daten von einem nach 2 h im gesättigten Chloroformdampf getemperten Film.

Um die innere Struktur der Filme zu erhalten, wurden GISAXS-Messungen bei einem Winkel von  $0,048^\circ$  (volle Eindringtiefe des Strahles) durchgeführt. Abbildung 7.20 (c) zeigt keine Peaks im Streubild, was einen Mangel an Anfangsorientierung zeigt. Dies ist

in Übereinstimmung mit dem AFM-Bild (Abbildung 7.20 (a)). Wird die Probe 2 h im gesättigten Chloroformdampf getempert (Abbildung 7.20 (d)), so ist keine Vorzugsorientierung der lamellaren Morphologie sichtbar.



**Abbildung 7.21:** Schnitte der zweidimensionalen GISAXS-Streubilder bei  $q_z = 0,0171 \text{ Å}^{-1}$  aus Abbildung 7.20 (c)-(d). (a) Schnitt zur Abbildung 7.20 (c), (b): Schnitt zur Abbildung 7.20 (d). Die einzelnen Kurven wurden normiert und zur besseren Darstellbarkeit mit einem Offset übereinander verschoben.

Weder liegende noch stehende Lamellen können aus dem Streubild interpretiert werden. Der Schnitt durch die GISAXS-Streubilder aus der Abbildung 7.20 (c)-(d) (Abbildung 7.21 (a)-(b)) bei  $q_z = 0,0171 \text{ Å}^{-1}$  zeigt nur einen Peak bei  $q_y = 0,0156 \text{ Å}^{-1}$  (Abbildung 7.21 (b)) für die in Chloroform getemperte Probe. Dieser Peak deutet auf die Bildung einer phasenseparierten Struktur ohne langreichweitige Ordnung hin. Aus den Experimenten kann gefolgert werden, dass Chloroform für die Strukturbildung im SV ungeeignet ist. Deshalb ist eine bessere Kontrolle des Quell- und Trocknungsvorganges notwendig.

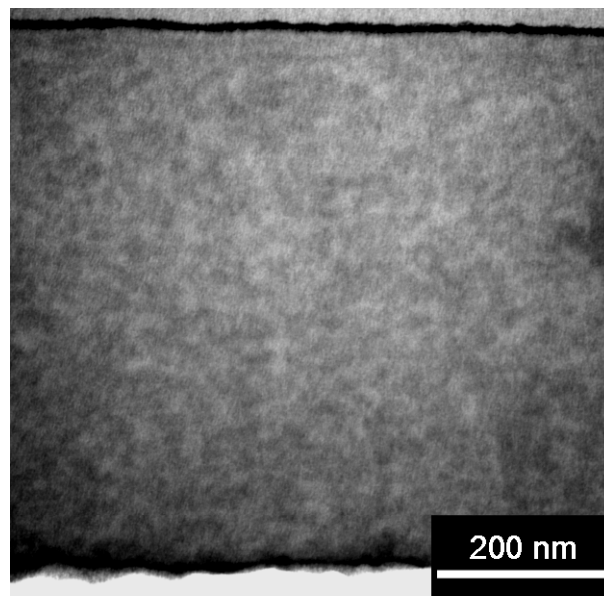


Abbildung 7.22: TEM-Querschnitt der Probe aus Abbildung 7.20 (b).



## 8 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Reorientierung sowohl von dünnen als auch dicken Diblockcopolymerfilmen mit lamellarer Mikrodomänenstruktur im realen Raum untersucht. Die Experimente erfolgten unter Tempern im Lösungsmitteldampf im planaren elektrischen Feld. Es wurden zwei Wege gezeigt, wie lamellare Mikrodomänen aufgestellt und durch ein elektrisches Feld in drei Dimensionen ausgerichtet werden können. In beiden Fällen wurden periodische und hochgeordnete Streifenstrukturen erhalten. Sowohl der Reorientierungsmechanismus der Mikrodomänen als auch der Einfluss des elektrischen Feldes auf die Defektbeweglichkeiten im dünnen Film, wurden mit einem modifizierten AFM, dem so genannten quasi in-situ AFM untersucht. Der Mechanismus der Reorientierung im dicken Film wurde durch eine kombinierte Studie aus AFM, GISAXS, REM und in-situ Ellipsometrie ermittelt. Weiterhin wurden der Verlauf der elektrischen Feldlinien und die Feldstärke für die verwendete Elektrodengeometrie auf der Basis der Finiten-Elemente-Methode simuliert. Ferner wurde der Einfluss des elektrischen Feldes auf den Grad der Ausrichtung für die Polymere SHM und SV untersucht. Hierfür wurden kombinatorische Experimente mit Elektroden in Gradientengeometrie durchgeführt.

Im ersten Teil der Arbeit wurde gezeigt wie dreidimensional orientierte periodische und hochgeordnete Strukturen im dünnen ( $\sim 40$  nm) Polymerfilm erzielt werden können. Bei dem hier verwendeten Polymer (Polystyrol-*b*-poly(2-hydroxyethylmethacrylat)-*b*-poly(methyl-methacrylat)/SHM) lagerte sich der mittlere Block an das Substrat an und bildete eine Bürstenschicht, wodurch das Substrat neutralisiert wurde, d.h. keiner der Blöcke hatte eine Präferenz zum Substrat. Dadurch bildeten sich stehende Lamellen aus PS und PMMA aus. Durch Anlegen eines elektrischen Feldes der Stärke  $15 \text{ V}/\mu\text{m}$  in planarer Elektrodengeometrie und gleichzeitigem Tempern im gesättigten Lösungsmitteldampf konnten die stehenden Lamellen anschließend parallel zum elektrischen Feldvektor ausgerichtet werden und somit eine geordnete Struktur in drei Dimensionen generiert werden. Mittels REM konnte eine langreichweitige Ausrichtung

der Strukturen über mehrere Millimeter hinweg im gesamten Kondensatorbereich nachgewiesen werden. Die Ordnung wurde durch den Ordnungsparameter quantifiziert, der Werte bis zu  $P_2 = -0,32$  ergab. Dies entspricht einer nahezu perfekt ausgerichteten Struktur. Weiterhin wurde der Verlauf des Ordnungsparameters als Funktion der elektrischen Feldstärke zum Quadrat bestimmt und eine lineare Abhängigkeit erhalten.

Nachdem die grundlegende Orientierbarkeit der gewählten Polymere mittels eines elektrischen Feldes unter Tempern im Lösungsmitteldampf ex-situ gezeigt werden konnte, war ein weiteres Ziel der Untersuchungen in dieser Arbeit die zeitaufgelöste Aufklärung des Orientierungsmechanismus vom ungeordneten zum geordneten Zustand mit dem AFM unter den oben genannten Bedingungen. Da es wegen des hohen angelegten elektrischen Feldes nicht möglich war, den Orientierungsprozess ohne Weiteres direkt mittels eines konventionellen AFM zu verfolgen, erfolgte die Durchführung der Experimente in einem zu diesem Zweck im Rahmen dieser Arbeit neu konstruierten, so genannten quasi in-situ AFM. Das elektrische Feld würde Abbildungsartefakte aufgrund von zusätzlichen Kräften zwischen Messsonde und Probe erzeugen. Ferner könnte das hohe elektrische Feld das Mikroskop durch Funkenüberschläge zerstören und den Messkopf beschädigen. Für die Experimente im elektrischen Feld wurde der eigens konstruierte Messaufbau, welcher sich einerseits aus dem modifizierten AFM (quasi in-situ AFM) und einer Einheit zur Erzeugung von Lösungsmitteldampf und elektrischem Feld zusammensetzte, verwendet. Bei der quasi in-situ Prozedur wird die Probe ex-situ behandelt, verbleibt allerdings während der gesamten Messserie in-situ in der Reaktionskammer. Der Vorteil der quasi in-situ Methode ist, dass die Sondenspitze und empfindliche AFM-Teile, wie z. B. der Scanner, durch die Behandlung nicht beschädigt werden. Nur die Probe wird der Behandlungsprozedur ausgesetzt und die Qualität der Bilder bleibt erhalten. Die Methode erlaubt die Repositionierung der AFM-Messspitze an einer spezifischen Probenstelle nach einer ex-situ Behandlung mit hoher lateraler Genauigkeit.

Mittels in-situ Spektroskopie wurden Quell- und Trocknungskurven erstellt, aus denen geeignete Lösungsmittel-Temperzeiten für die quasi in-situ Experimente ermittelt werden konnten.

Es konnte gezeigt werden, dass der Mechanismus der Mikrodomänenorientierung in zwei dominierenden Schritten erfolgt. Im ersten Schritt ordnen sich die Lamellen vorzugsweise parallel zum elektrischen Feldvektor an. In dieser Phase der Orientierung treten zwei Arten von charakteristischen Defekten auf, die als Tori und offene Enden bezeichnet werden. Die vorzugsweise Orientierung parallel zum elektrischen Feldvektor kommt durch Bruch und Umgestaltung der Tori zustande. Der Orientierungsmechanismus erfolgt allerdings nicht unter Einbeziehung der offenen Enden, da diese energetisch ungünstig sind. Die offenen Enden werden im weiteren Zeitverlauf ausgelöscht. Es konnte gezeigt werden, dass die Anzahl der Tori als Funktion der Zeit zunächst ansteigt und dann linear abfällt, wohingegen die Zahl der offenen Enden als Funktion der Zeit exponentiell abnimmt. Die zweite Phase der Reorientierung wird durch Wanderung und Auslöschung von topologischen Defekten, wie Dislokationen und Disklinationen, dominiert. Der Ordnungsparameter  $P_2$  als Funktion der Zeit folgt dabei einem Abfall bis zu einem Sättigungswert von  $P_2 = -0,22$ .

Ferner wurde der Einfluss des elektrischen Feldes auf die Geschwindigkeit der Dislokationen studiert. Es konnte gezeigt werden, dass sich diese unter Einfluss des elektrischen Feldes fünf- bis achtmal schneller bewegen als ohne Feld. Diese Betrachtung geht davon aus, dass sich die Dislokation in einer Umgebung befindet, in der keine weitere Dislokation befindet. Ist eine Dislokation in direkter Umgebung einer entgegengesetzt orientierten Dislokation und findet der Prozess unter angelegtem elektrischem Feld statt, so bewegen sich die Defekte 10- bis 16-mal schneller als ohne Feld. Dies kann durch die attraktive Wechselwirkung der gegensätzlich orientierten Defekte erklärt werden.

Auf der Basis der Finiten-Elemente-Methode wurde der dreidimensionale Verlauf der Feldlinien und der elektrischen Feldstärke für die in dieser Arbeit verwendete Elektrodengeometrie (Elektrodenabstand  $10\text{ }\mu\text{m}$ , Elektrodenhöhe  $55\text{ nm}$ ) und einer angelegten Spannung von  $150\text{ V}$ , simuliert. Betrachtet wurde der Feldlinien- und Feldstärkenverlauf sowohl in Luft ohne Dielektrikum, als auch mit Dielektrikum an Luft und Toluol, in der Spaltmitte. Bis auf eine Erniedrigung um den materialcharakteristischen Faktor  $\epsilon_r$  bestand zwischen den Simulationsergebnissen kein Unterschied. Die elektrische Feldstärke fiel mit  $1/r$  bezüglich der Normalen zur

Spaltmitte ab. Die Simulation sollte in erster Linie verwendet werden, um die Stärke der Vertikalkomponente des elektrischen Feldes zu erhalten, da es nach theoretischen Berechnungen von Tsori möglich ist, mit Hilfe dieser Komponente dicke und liegende Blockcopolymerfilme (Zylinder und Lamellen) aufzustellen [145]. Die Auftragung des Feldlinienverlaufs in der xz-Ebene lieferte die Stärke der Vertikal-komponente des elektrischen Feldvektors zu  $0 - 1,0 \times 10^3$  V/m. Im Vergleich zur angelegten Feldstärke von  $1,5 \times 10^7$  V/m ist diese um vier Größenordnungen kleiner. Diese Überlegungen führten schließlich zum zweiten Teil der Arbeit.

Hier wurde eine neue Strategie gezeigt, dicke lamellare Blockcopolymerfilme in drei Dimensionen auszurichten. Die Orientierung der Lamellen senkrecht zum Substrat erfolgte durch Quellen des Polymerfilmes aus Polystyrol-*b*-poly(2-vinylpyridin) (SV) im selektiven Lösungsmittel. Die Selektivität des Quellenvorgangs wurde durch in-situ Ellipsometrie für das Polymer und die jeweiligen Homopolymere (PS und P2VP) ermittelt. Ein zusätzliches elektrisches Feld ermöglichte die Orientierung der stehenden Lamellen parallel zum elektrischen Feldvektor zu einer hochgeordneten Struktur. Es konnte gezeigt werden, dass sich die Lamellen nur in einem bestimmten Filmdickenbereich ( $19L_0 \leq d \leq 22L_0$ ) aufstellen. Für Filmdicken unterhalb und oberhalb der eingegrenzten Filmdicke ordneten sich die Lamellen parallel zum Substrat an. Dieser Befund konnte auf den Quellgrad zurückgeführt werden, welcher filmdickenabhängig ist. Durch Konzentrationsfluktuationen im Inneren des Filmes können die Grenzflächenfelder in diesen speziellen Filmdickenbereich unterdrückt werden, da diese mit größerer Filmdicke abfallen. Im Gegensatz zu früher beschriebenen Orientierungsmethoden von Polymerfilmen, die auf dem Fortschreiten einer Trocknungsfront ausgehend von einer Grenzfläche im Polymerfilm beruhen, liegt dem hier beschriebenen Orientierungsmechanismus die Nukleation von orientierten Domänen in der Filmmitte und anschließendes Wachstum der ausgerichteten Körner durch den ganzen Film zugrunde.

Um den Einfluss des elektrischen Feldes auf den Grad der Ausrichtung zu studieren, wurden erstmalig Experimente mit Elektroden mit Gradientengeometrie für die Polymere SHM und SV durchgeführt. Somit erhielt man auf einer Probe bei gleicher angelegter Spannung als Funktion des Elektrodenabstandes gleichzeitig verschiedene



Feldstärken. Mit Hilfe dieses kombinatorischen Ansatzes konnte für das Polymer SHM gezeigt werden, dass bei einer kontinuierlichen Erhöhung der elektrischen Feldstärke im Bereich von 1,6 - 15 V/ $\mu\text{m}$  eine höhere Ordnung der Mikrodomänen und demnach auch ein niedrigerer Ordnungsparameter erzielt wurde. Die Grenzfeldstärke, welche benötigt wird um die Lamellen im elektrischen Feld parallel zu elektrischen Feldvektor auszurichten, wurde für das Polymer SHM zu 5,2 - 5,3 V/ $\mu\text{m}$  bestimmt. Die Durchschlagsspannung wurde auf eine Feldstärke von 20 - 30 V/ $\mu\text{m}$  eingegrenzt. Der Verlauf des Ordnungsparameters als Funktion des Betragsquadrates der angelegten Feldstärke zeigte ein lineares Verhalten. Für das Polymer SV wurde die Grenzfeldstärke für die Mikrodomänenausrichtung auf einen Wert von  $\leq 2,5$  V/ $\mu\text{m}$  eingegrenzt. Beim Vergleich des Polymers SV mit dem Polymer SHM wurde deutlich, dass für das Polymer SV eine halb so große Feldstärke benötigt wird, um den Orientierungsprozess zu initiieren. Dies konnte mit dem deutlich höheren dielektrischen Kontrast  $\Delta\epsilon$  zwischen den Blöcken für SV im Vergleich zu SHM erklärt werden. Darüber hinaus kamen beim SV auch noch starke Wechselwirkungen mit dem Substrat zum Tragen.



## 9 Summary

The orientation of thin and thick lamella-forming block copolymers under solvent vapor annealing in the presence of an in-plane electric field has been studied in real space. Two methods have been presented to orient lamellar microdomains both perpendicular to the plane of the film and parallel to the electric field. Highly periodic and ordered upstanding three dimensional structures were obtained in both cases. The orientation mechanism of the microdomains in thin films as well as the influence of the electric field on the defect velocity, were determined with a newly designed quasi in-situ AFM. The orientation mechanism in thick films was studied by a combined AFM, GISAXS, SEM and spectroscopic ellipsometry analysis. The devolution of the electric field lines and the electric field strength were simulated by the finite element method. Furthermore, the dependence of the degree of order of the lamellar microdomains on the electric field strength was studied for the polymers SHM and SV in a combinatorial approach using electrodes with a gradient geometry.

The first part of this thesis deals with three dimensionally oriented, highly periodic and ordered thin film structures ( $\sim 40$  nm). The polymer used in this work (polystyrene-*b*-poly(2-hydroxyethyl methacrylate)-*b*-poly(methyl methacrylate)/SHM) was a lamella-forming ABC triblock terpolymer with a short B block acting as an anchor to the substrate. Therefore the copolymer spontaneously formed an ultrathin brush layer terminated with A and C blocks, on which the actual thin lamellar film resided. Due to this neutral substrate, a perpendicular alignment of the lamellae consisting of PS and PMMA was realized spontaneously. Subsequently, it was possible to orient the upstanding lamellae parallel to the electric field vector, by annealing the samples with saturated vapor and applying an in-plane electric field with a strength of  $15 \text{ V}/\mu\text{m}$ . Thus, a three dimensional order was achieved. This highly ordered in-plane alignment extended over several millimetres between the electrodes, which was demonstrated in by a large area SEM image. The orientational order was determined by calculating the order parameter  $P_2$  which leads to values of  $P_2 = -0.32$ , which represents an almost

perfectly aligned structure. Furthermore, the evolution of the order parameter as a function of the electric field strength squared was determined and was found to exhibit a linear dependence.

After proving the possibility to orient the chosen polymers in electric fields under solvent annealing ex-situ, the aim of the subsequent research was to follow the structural evolution of the alignment from a disordered structure to a highly ordered one as a function of time with the AFM under the conditions described above. Due to the high electric field strength, it is not possible to perform in-situ scanning in the presence of the electric field. Therefore the experiments were performed in a newly designed quasi in-situ AFM, which was devised in this work. The electric field would cause image artefacts due to additional forces between the tip and the probe. Furthermore, the high electric field strength could damage the scanner due to flashovers. For the quasi in-situ experiments in electric field, a special setup consisting of the modified AFM (quasi in-situ AFM) and a chamber for solvent vapor treatment and application of the electric field were used. In the quasi in-situ procedure the sample is treated ex-situ without the necessity to transfer the sample from one place to another. The advantage of the quasi in-situ method is that the probe and sensitive AFM-devices, e.g. scanner, are not damaged during the treatment. The method allows the repositioning of the AFM-probe at a specific sample spot after an ex-situ treatment with a high lateral accuracy.

In order to estimate suitable annealing and drying times, the kinetics of the swelling of the block copolymer were followed by spectroscopic ellipsometry measurements.

The quasi in-situ imaging method yielded convincing evidence that the electric field-induced microdomain orientation proceeded through two major steps. First, in a rather rapid step, the lamellae predominantly aligned parallel to the electric field lines. In this phase of alignment two different kinds of characteristic defects occurred, which were described as tori and open end defects. The preferential orientation of the structure parallel to the electric field lines was determined via rupture and reformation of the tori. The mechanism did not involve the open end defects, because they were energetically unfavourable and annihilated each other with time. It was shown, that the number of tori first increased and finally decreased linearly as a function of time, while the amount of open end defects decreased exponentially with time. In the second step of alignment, a

highly oriented structure was achieved by movement and annihilation of a second kind of defects, the topological defects (dislocation and disclination). The order parameter decreased (the order increased) with time and reached a final value of  $P_2 = -0.22$ .

Furthermore, the influence of the electric field on the dislocation velocity has been studied. It was shown, that under an electric field the defect velocity increases five to eight times in comparison to the defect velocity without electric field. This observation assumed that a dislocation was not directly surrounded by other dislocations. If a dislocation is directly surrounded by an oppositely signed dislocation, then a defect velocity that is 10 to 16 times higher in comparison without an electric field was observed. These experiments showed the attractive interactions of oppositely oriented defects.

Additional results of this thesis concerned the three dimensional simulation of the devolution of the electric field lines and the electric field strength for the electrodes geometry used (electrode distance 10  $\mu\text{m}$ , electrode height 55 nm) under an applied voltage of 150 V. The devolution of the electric field lines and the electric field strength were considered in air and toluene with and without a dielectric between the electrodes. The only difference between the different simulation results was the reduction of the electric field strength in the gap between the electrodes by the characteristic materials factor  $\epsilon_r$ . The dielectric constant decreased with  $1/r$  with respect to the normal of the gap. Predominantly the simulation was performed in order to access the strength of the vertical component of the electric field. According to theoretical calculations by Tsori [145] it should be possible to align thick and lying block copolymer films (cylinder, lamellae) orthogonal to the substrate. The vertical component of the electric field vector was determined to  $0 - 1 \times 10^3 \text{ V}/\mu\text{m}$ . This value is four magnitudes smaller than the applied electric field strength ( $1.5 \times 10^7 \text{ V/m}$ ). These considerations finally led to the second part of this thesis.

Here, a new approach towards three dimensional control over the orientation in thick lamella-forming films has been described. The lamellae in the polymer polystyrene-*b*-poly(2-vinyl pyridine) diblock copolymer have been oriented perpendicular to the film plane by selective swelling. The selectivity of the solvent for the homopolymers and the blockcopolymer has been determined by spectroscopic ellipsometry. Application of an

in-plane electric field lead to highly ordered and oriented upstanding lamellae, predominately oriented along the electric field lines. The vertical orientation of lamellar microdomains was only observed in a narrow range of the film thickness ( $19L_0 \leq d \leq 22L_0$ ). For film thicknesses below or above, an orientation of lamellae parallel to the substrate was obtained. This finding is attributed to the thickness-dependent degree of swelling. Here, the concentration fluctuations in the interior of the film overcome the suppression by the surface fields, which decline away from the boundary surfaces. In contrast to earlier described orientation procedures, that consider a drying front from the interfaces, the orientation mechanism reported here is presumably initiated by activated nucleation of vertically-oriented lamella microdomains in the interior of the film followed by growth of the oriented grains throughout the entire film thickness.

In order to determine the influence of the electric field on the degree of order, experiments with electrodes in gradient geometry have been performed for the polymers SHM and SV. Hence it was possible to generate different field strengths on a single sample by a fixed voltage as a function of the electrode distance. Within this combinatorial approach it was shown for the polymer SHM, that a higher degree of order could be generated within an electric field range of 1.6 - 15 V/ $\mu\text{m}$ . The threshold electric field strength, that is needed to align the upstanding lamellae of SHM parallel to the electric field strength, was determined to 5.2 - 5.3 V/ $\mu\text{m}$ . The breakdown voltage was limited to electric field strengths between 20 - 30 V/ $\mu\text{m}$ . Furthermore, the evolution of the order parameter as a function of the electric field strength squared was determined and showed a linear dependence. For the polymer SV the threshold electric field strength, which is needed to orient the microdomains was determined to  $\leq 2.5$  V/ $\mu\text{m}$ . By comparing the polymer SV and SHM it was evident, that for the SV a two times smaller electric field strength was expected to initiate the orientation process. This finding was explained with the noticeably higher dielectric contrast  $\Delta\epsilon$  between the blocks for SV in comparison to SHM. Beyond this, the strong interactions between SV and the substrate obviously increased the threshold field strength for SV.

## 10 Literaturverzeichnis

1. Whitesides, G.M., *The once and future nanomachine - Biology outmatches futurists' most elaborate fantasies for molecular robots*. Scientific American, 2001. **285**(3): p. 78-83.
2. Ball, P., *Chemistry meets computing*. Nature, 2000. **406**(6792): p. 118-120.
3. Ball, P., *Nanotechnology - Molecular movers and shakers*. Nature, 2000. **408**(6815): p. 904-904.
4. Stix, G., *Nanotechnology is all the rage. But will it meet its ambitious goals? And what the heck is it?* Scientific American, 2001. **285**(3): p. 32-37.
5. Park, C., J. Yoon, and E.L. Thomas, *Enabling nanotechnology with self assembled block copolymer patterns*. Polymer, 2003. **44**(22): p. 6725-6760.
6. Engineering, T.R.S.T.R.A.o., *Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties*. 2004: <http://www.nanotec.org.uk/finalReport.htm>. p. 127.
7. Moreau, W., *Semiconductor Lithography: Principles, Practices and Materials.*, ed. P. Press. 1988.
8. Chou, S.Y., et al., *Single-Domain Magnetic Pillar Array of 35-Nm Diameter and 65-Gbits/in(2) Density for Ultrahigh Density Quantum Magnetic Storage*. Journal of Applied Physics, 1994. **76**(10): p. 6673-6675.
9. Dobisz, E.A., et al., *Nanolithography in polymethylmethacrylate: An atomic force microscope study*. Journal of Vacuum Science & Technology B, 1998. **16**(6): p. 3695-3700.
10. Goodberlet, J., J. Carter, and H.I. Smith, *Scintillating global-fiducial grid for electron-beam lithography*. Journal of Vacuum Science & Technology B, 1998. **16**(6): p. 3672-3675.
11. Morimoto, H., et al., *Characteristics of Sub-Micron Patterns Fabricated by Gallium Focused-Ion-Beam Sputtering*. Journal of Applied Physics, 1985. **57**(1): p. 159-160.

12. Chou, S.Y., P.R. Krauss, and P.J. Renstrom, *Imprint lithography with 25-nanometer resolution*. Science, 1996. **272**(5258): p. 85-87.
13. Wadu-Mesthrige, K., et al., *Fabrication and imaging of nanometer-sized protein patterns*. Langmuir, 1999. **15**(25): p. 8580-8583.
14. Piner, R.D., et al., *"Dip-pen" nanolithography*. Science, 1999. **283**(5402): p. 661-663.
15. Hyde, S., et al., *The language of shape*. 1997, New York: Elsevier.
16. Ball, P., *Made to measure*. 1997: Princeton University Press. 458.
17. Zubarev, E.R., et al., *Conversion of supramolecular clusters to macromolecular objects*. Science, 1999. **283**(5401): p. 523-526.
18. Rapaport, H., et al., *Assembly of triple-stranded beta-sheet peptides at interfaces*. Journal of the American Chemical Society, 2002. **124**(32): p. 9342-9343.
19. Wijnhoven, J.E.G.J. and W.L. Vos, *Preparation of photonic crystals made of air spheres in titania*. Science, 1998. **281**(5378): p. 802-804.
20. Boal, A.K., et al., *Self-assembly of nanoparticles into structured spherical and network aggregates*. Nature, 2000. **404**(6779): p. 746-748.
21. Mansky, P., P. Chaikin, and E.L. Thomas, *Monolayer Films of Diblock Copolymer Microdomains for Nanolithographic Applications*. Journal of Materials Science, 1995. **30**(8): p. 1987-1992.
22. Ciebien, J.F., et al., *Brief review of metal nanoclusters in block copolymer films*. New Journal of Chemistry, 1998. **22**(7): p. 685-691.
23. Sohn, B.H., B.W. Seo, and S.I. Yoo, *Changes of the lamellar period by nanoparticles in the nanoreactor scheme of thin films of symmetric diblock copolymers*. Journal of Materials Chemistry, 2002. **12**(6): p. 1730-1734.
24. Hashimoto, T., K. Tsutsumi, and Y. Funaki, *Nanoprocessing based on bicontinuous microdomains of block copolymers: Nanochannels coated with metals*. Langmuir, 1997. **13**(26): p. 6869-6872.
25. Edrington, A.C., et al., *Polymer-based photonic crystals*. Advanced Materials, 2001. **13**(6): p. 421-425.



- 
26. Lopes, W.A. and H.M. Jaeger, *Hierarchical self-assembly of metal nanostructures on diblock copolymer scaffolds*. Nature, 2001. **414**(6865): p. 735-738.
  27. Keller, A., E. Pedemont, and F. Willmout, *Macro-Lattice from Segregated Amorphous Phases of a 3 Block Copolymer*. Nature, 1970. **225**(5232): p. 538.
  28. Chen, Z.-R. and J.A. Kornfield, *Flow-induced alignment of lamellar block copolymer melts*. Polymer, 1998. **39**(19): p. 4679-4699.
  29. Chen, Z.R., et al., *Pathways to macroscale order in nanostructured block copolymers*. Science, 1997. **277**(5330): p. 1248-1253.
  30. Albalak, R.J. and E.L. Thomas, *Microphase Separation of Block Copolymer Solutions in a Flow Field*. Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 1993. **31**(1): p. 37-46.
  31. Wiesner, U., *Lamellar diblock copolymers under large amplitude oscillatory shear flow: order and dynamics*. Macromol. Chem. Phys., 1997. **198**: p. 3319-3352.
  32. Amundson, K., et al., *Effect of an electric field on block copolymer microstructure*. Macromolecules, 1991. **24**(24): p. 6546-6548.
  33. Amundson, K., et al., *Alignment of lamellar block copolymer microstructure in an electric field / 1. Alignment kinetics*. Macromolecules, 1993. **26**(11): p. 2698-2703.
  34. Hashimoto, T., et al., *The Effect of Temperature Gradient on the Microdomain Orientation of Diblock Copolymers Undergoing an Order-Disorder Transition*. Macromolecules, 1999. **32**(3): p. 952-954.
  35. Morkved, T.L., et al., *Local control of microdomain orientation in diblock copolymer thin films with electric fields*. Science, 1996. **273**: p. 931.
  36. Thurn-Albrecht, T., et al., *Overcoming Interfacial Interactions with Electric Fields*. Macromolecules, 2000. **33**: p. 3250-3253.
  37. Angelescu, D.E., et al., *Shear-induced alignment in thin films of spherical nanodomains*. Adv. Mater., 2005. **17**(15): p. 1878.

38. Angelescu, D.E., et al., *Macroscopic orientation of block copolymer cylinders in single-layer films by shearing*. Advanced Materials, 2004. **16**(19): p. 1736.
39. Segalman, R.A., H. Yokoyama, and E.J. Kramer, *Graphoepitaxy of Spherical Domain Block Copolymer Films*. Adv. Mat., 2001. **13**: p. 1152.
40. Böker, A., et al., *Microscopic Mechanisms of Electric-Field-Induced Alignment of Block Copolymer Microdomains*. Phys. Rev. Lett., 2002. **89**(13): p. 135502.
41. Böker, A., et al., *Large Scale Domain Alignment of a Block Copolymer from Solution Using Electric Fields*. Macromolecules, 2002. **35**(4): p. 1319-1325.
42. Tsori, Y., et al., *Structural Changes in Block Copolymers: Coupling of Electric Field and Mobile Ions*. Physical Review Letters, 2003. **90**(14): p. 145504/1-145504/4.
43. Chakrabarti, A., R. Toral, and J.D. Gunton, *Microphase Separation in Block Copolymers*. Physical Review Letters, 1989. **63**(24): p. 2661-2664.
44. Delacruz, M.O., *Theory of Microphase Separation in Block Copolymer Solutions*. Journal of Chemical Physics, 1989. **90**(3): p. 1995-2002.
45. Mayes, A.M. and M.O. Delacruz, *Microphase Separation in Multiblock Copolymer Melts*. Journal of Chemical Physics, 1989. **91**(11): p. 7228-7235.
46. Bates, F.S. and G.H. Fredrickson, *Block Copolymer Thermodynamics - Theory and Experiment*. Annual Review of Physical Chemistry, 1990. **41**: p. 525-557.
47. Ohta, T. and K. Kawasaki, *Equilibrium Morphology of Block Copolymer Melts*. Macromolecules, 1986. **19**(10): p. 2621-2632.
48. Matsen, M.W. and M. Schick, *Stable and Unstable Phases of a Diblock Copolymer Melt*. Physical Review Letters, 1994. **72**(16): p. 2660-2663.
49. Helfand, E., *Block Copolymer Theory 3. Statistical-Mechanics of Microdomain Structure*. Macromolecules, 1975. **8**(4): p. 552-556.
50. Meier, D.J., *Theory of Block Copolymers I. Domain Formation in a-B Block Copolymers*. Journal of Polymer Science Part C-Polymer Symposium, 1969(26PC): p. 81.

- 
51. Ohta, T. and K. Kawasaki, *Comment on the Free-Energy Functional of Block Copolymer Melts in the Strong Segregation Limit*. *Macromolecules*, 1990. **23**(8): p. 2413-2414.
  52. Semenov, A.N., *Viscosity of Semidilute Solution of Rigid Polymers*. *Vysokomolekulyarnye Soedineniya Seriya A*, 1985. **27**(9): p. 1987-1992.
  53. Leibler, L., *Macromolecules*, 1980. **13**: p. 1602.
  54. Mayes, A.M. and M.O. Delacruz, *Concentration Fluctuation Effects on Disorder-Order Transitions in Block Copolymer Melts*. *Journal of Chemical Physics*, 1991. **95**(6): p. 4670-4677.
  55. Fredrickson, G.H. and E. Helfand, *Fluctuation Effects in the Theory of Microphase Separation in Block Copolymers*. *Journal of Chemical Physics*, 1987. **87**(1): p. 697-705.
  56. Helfand, E. and Z.R. Wasserman, *Block Copolymer Theory 4. Narrow Interphase Approximation*. *Macromolecules*, 1976. **9**(6): p. 879-888.
  57. Helfand, E. and Z.R. Wasserman, *Block Copolymer Theory 5. Spherical Domains*. *Macromolecules*, 1978. **11**(5): p. 960-966.
  58. Helfand, E. and Z.R. Wasserman, *Block Copolymer Theory 6. Cylindrical Domains*. *Macromolecules*, 1980. **13**(4): p. 994-998.
  59. Matsen, M.W. and F.S. Bates, *Unifying weak- and strong-segregation block copolymer theories*. *Macromolecules*, 1996. **29**(4): p. 1091-1098.
  60. Stockmayer, W.H., et al., *Copolymers in Dilute Solution .1. Preliminary Results for Styrene-Methyl Methacrylate*. *Journal of Polymer Science*, 1955. **16**(82): p. 517-530.
  61. Hong, K.M. and J. Noolandi, *Theory of Phase-Equilibria in Systems Containing Block Copolymers*. *Macromolecules*, 1983. **16**(7): p. 1083-1093.
  62. Whitmore, M.D. and J. Noolandi, *Theory of Adsorbed Block Copolymers*. *Macromolecules*, 1990. **23**(13): p. 3321-3339.
  63. Whitmore, M.D. and J.D. Vavasour, *Self-Consistent Mean Field-Theory of the Microphase Diagram of Block Copolymer Neutral Solvent Blends*. *Macromolecules*, 1992. **25**(7): p. 2041-2045.

64. Huang, C.I. and T.P. Lodge, *Self-consistent calculations of block copolymer solution phase behavior*. *Macromolecules*, 1998. **31**(11): p. 3556-3565.
65. Hildebrand, J.H. and R.L. Scott, *Solubility of Non-Electrolytes*. 3rd ed. 1950, New York: Reinhold.
66. Gee, G., *Interaction between rubber and liquids III. Swelling of vulcanized rubber in various liquids*. *Transactions of the Faraday Society*, 1942. **38**: p. 418-422.
67. Mangaraj, D., S. Patra, and S. Rashid, *Cohesive Energy Densities of High Polymers 2. Cohesive Energy Densities of Polyacrylates and Polymethacrylates from Swelling Measurements*. *Makromolekulare Chemie*, 1963. **65**: p. 39-46.
68. Bristow, G.M. and W.F. Watson, *Cohesive Energy Densities of Polymers .2. Cohesive Energy Densities from Viscosity Measurements*. *Transactions of the Faraday Society*, 1958. **54**(11): p. 1742-1747.
69. Hansen, C.M., *The three dimensional solubility parameter-key to paint component affinities*. *Journal of Paint Technology*, 1967. **505**(39): p. 104-117.
70. Beerbowe, A. and J.R. Dickey, *Advanced Methods for Predicting Elastomer/Fluids Interactions*. *Asle Transactions*, 1969. **12**(1): p. 1.
71. Shull, K.R. and K.I. Winey, *Homopolymer Distributions in Lamellar Copolymer Homopolymer Blends*. *Macromolecules*, 1992. **25**(10): p. 2637-2644.
72. Kickuchi, M. and K. Binder, *Europhysics Letters*, 1993. **21**: p. 427.
73. Thurn-Albrecht, T., et al., *Ultrahigh-density nanowire arrays grown in self-assembled diblock copolymer templates*. *Science*, 2000. **290**(5499): p. 2126-2129.
74. Yoon, T.S., et al., *Growth behavior and microstructure of Ge self-assembled islands on nanometer-scale patterned Si substrate*. *Journal of Crystal Growth*, 2006. **290**(2): p. 369-373.
75. Park, M., et al., *Block copolymer lithography: Periodic arrays of similar to 10(11) holes in 1 square centimeter*. *Science*, 1997. **276**(5317): p. 1401-1404.
76. Ibanescu, M., et al., *An all-dielectric coaxial waveguide*. *Science*, 2000. **289**(5478): p. 415-419.

- 
77. Fink, Y., et al., *A dielectric omnidirectional reflector*. Science, 1998. **282**(5394): p. 1679-1682.
  78. Gupta, V.K., et al., *Dynamics of shear alignment in a lamellar diblock copolymer: Interplay of frequency, strain amplitude, and temperature*. Macromolecules, 1996. **29**(3): p. 875-884.
  79. Gupta, V.K., et al., *Role of strain in controlling lamellar orientation during flow alignment of diblock copolymers*. Macromolecules, 1996. **29**(4): p. 1359-1362.
  80. Patel, S.S., et al., *Shear Orientation and Rheology of a Lamellar Polystyrene Polyisoprene Block-Copolymer*. Macromolecules, 1995. **28**(12): p. 4313-4318.
  81. Amundson, K., et al., *Alignment of Lamellar Block Copolymer Microstructure in an Electric Field. 2. Mechanisms of Alignment*. Macromolecules, 1994. **27**(22): p. 6559-70.
  82. Böker, A., V. Abetz, and G. Krausch, *Microscopic Mechanisms of Electric-Field-Induced Alignment of Block Copolymer Microdomains. Reply*. Physical Review Letters, 2003. **90**(4): p. 049602.
  83. Böker, A., et al., *Electric field induced alignment of concentrated block copolymer solutions*. Macromolecules, 2003. **36**(21): p. 8078-8087.
  84. Böker, A., A.H.E. Müller, and G. Krausch, *Nanoscopic Surface Patterns from Functional ABC Triblock Copolymers*. Macromolecules, 2001. **34**(21): p. 7477-7488.
  85. Böker, A., et al., *The influence of incompatibility and dielectric contrast on the electric field-induced orientation of lamellar block copolymers*. Polymer, 2006. **47**(3): p. 849-857.
  86. Landau, L.D., E.M. Lifshitz, and L.P. Pitaevskii, *Landau and Lifshitz Course of Theoretical Physics: Electrodynamics of Continuous Media*. 1984, Pergamon Press: New York. p. 44-51.
  87. Gurovich, E., *Copolymers under a Monomer Orienting Field*. Macromolecules, 1994. **27**(24): p. 7063-7066.
  88. Gurovich, E., *On Microphase Separation of Block-Copolymers in an Electric-Field - 4 Universal Classes*. Macromolecules, 1994. **27**(25): p. 7339-7362.

89. Gurovich, E., *Why Does an Electric-Field Align Structures in Copolymers*. Physical Review Letters, 1995. **74**(3): p. 482-485.
90. Kremer, F., Schönhals, A., *Broadband Dielectric Spectroscopy*. 2002, Berlin: Springer. 729.
91. Negi, S., et al., *High dielectric constant (microwave frequencies) polymer composites*. Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 1997. **214**: p. 223.
92. Böker, A., *Self-Assembly of Block Copolymers in External Fields*. 2002, Universität Bayreuth: Bayreuth. p. 182.
93. <http://www.asiinstr.com/technical/Dielectric%20Constants.htm>.
94. Stadler, R., et al., *Morphology and Thermodynamics of Symmetrical Poly(a-Block-B-Block-C) Triblock Copolymers*. Macromolecules, 1995. **28**(9): p. 3080-3097.
95. Sherman, R., D. Hirt, and R. Vane, *Surface Cleaning with the Carbon-Dioxide Snow Jet*. Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films, 1994. **12**(4): p. 1876-1881.
96. Extrand, C.W., *Spin-Coating of Very Thin Polymer-Films*. Polymer Engineering and Science, 1994. **34**(5): p. 390-394.
97. Lai, J.H., *Investigation of Spin Coating of Electron Resists*. Polymer Engineering and Science, 1979. **19**(15): p. 1117-1121.
98. Daughton, W.J. and F.L. Givens, *An Investigation of the Thickness Variation of Spun-on Thin-Films Commonly Associated with the Semiconductor Industry*. Journal of the Electrochemical Society, 1982. **129**(1): p. 173-179.
99. Coulon, G., et al., *Surface-Induced Orientation of Symmetric, Diblock Copolymers - a Secondary Ion Mass-Spectrometry Study*. Macromolecules, 1989. **22**(6): p. 2581-2589.
100. Atkins P. W., P.d.J., *Physikalische Chemie*. Vol. 4. 2006: Wiley VCH Verlag GmbH. 1188.

- 
101. *Die Elektroden wurden an der Universität Stuttgart im Institut für Halbleiteroptik und Funktionelle Grenzflächen von Frau Monika Ubl hergestellt.*
  102. Flegler, S.L., J.J.W. Heckman, and K.L. Klomparens, *Elektronenmikroskopie, Grundlagen, Methoden, Anwendungen*. 1995, Heidelberg: Spektrum Akademischer Verlag.
  103. Giebeler, E. and R. Stadler, *ABC triblock polyampholytes containing a neutral hydrophobic block, a polyacid and a polybase*. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 1997. **198**(12): p. 3815-3825.
  104. <http://www.lem.uni-karlsruhe.de/service/geraete.pdf>.
  105. Sawyer, L.C. and D.T. Grubb, *Polymer Microscopy*. 1996: Springer. 399.
  106. Israelachvili, J., *Intermolecular and Surface Forces*. 1992, London: Academic Press.
  107. Bonnell, D.A., *Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy, Theory, Techniques and Applications*. 1993, New York: VCH Publishers.
  108. Louder, D.R. and B.A. Parkinson, *An Update on Scanning Force Microscopies*. *Analytical Chemistry*, 1995. **67**(9): p. A297-A303.
  109. Meyer, G. and N.M. Amer, *Simultaneous Measurement of Lateral and Normal Forces with an Optical-Beam-Deflection Atomic Force Microscope*. *Applied Physics Letters*, 1990. **57**(20): p. 2089-2091.
  110. Baselt, D.R. and J.D. Baldeschwieler, *Lateral Forces During Atomic Force Microscopy of Graphite in Air*. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 1992. **10**(5): p. 2316-2322.
  111. Denboef, A.J., *The Influence of Lateral Forces in Scanning Force Microscopy*. *Review of Scientific Instruments*, 1991. **62**(1): p. 88-92.
  112. Neumeister, J.M. and W.A. Ducker, *Lateral, Normal, and Longitudinal Spring Constants of Atomic-Force Microscopy Cantilevers*. *Review of Scientific Instruments*, 1994. **65**(8): p. 2527-2531.
  113. Overney, R. and E. Meyer, *Tribological Investigations Using Friction Force Microscopy*. *Mrs Bulletin*, 1993. **18**(5): p. 26-34.

114. Meyer, G. and N.M. Amer, *Optical-Beam-Deflection Atomic Force Microscopy - the NaCl (001) Surface*. Applied Physics Letters, 1990. **56**(21): p. 2100-2101.
115. Meyer, G. and N.M. Amer, *Novel Optical Approach to Atomic Force Microscopy*. Applied Physics Letters, 1988. **53**(12): p. 1045-1047.
116. Sarid, D. and V. Elings, *Review of Scanning Force Microscopy*. Journal of Vacuum Science & Technology B, 1991. **9**(2): p. 431-437.
117. Salmeron, M.B., *Use of the Atomic Force Microscope to Study Mechanical-Properties of Lubricant Layers*. Mrs Bulletin, 1993. **18**(5): p. 20-25.
118. Chen, G.Y., et al., *Resonance Response of Scanning Force Microscopy Cantilevers*. Review of Scientific Instruments, 1994. **65**(8): p. 2532-2537.
119. Hamann, C. and M. Hietschold, *Raster-Tunnel-Mikroskopie*. 1991, Berlin: Akademie-Verlag GmbH.
120. Magonov, S.N., V. Elings, and M.H. Whangbo, *Phase imaging and stiffness in tapping-mode atomic force microscopy*. Surface Science, 1997. **375**(2-3): p. L385-L391.
121. Rao, S.S., *Mechanical Vibrations*. 3 ed. 1995, New York: Addison-Wesley.
122. Garcia, R. and R. Perez, *Dynamic atomic force microscopy methods*. Surface Science Reports, 2002. **47**(6-8): p. 197-301.
123. Kendall, K. and D. Tabor, *Ultrasonic Study of Area of Contact between Stationary and Sliding Surfaces*. Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences, 1971. **323**(1554): p. 321.
124. Elbs, H., *Mikrophasenseparation von ABC-Dreiblockcopolymeren in dünnen Filmen*, Institut für Physikalische Chemie II. 2001, Universität Bayreuth: Bayreuth. p. 176.
125. Naudon, A. and D. Thiaudiere, *Grazing-incidence small-angle scattering. Morphology of deposited clusters and nanostructure of thin films*. Journal of Applied Crystallography, 1997. **30**(2): p. 822-827.
126. Smilgies, D.M., *Geometry-independent intensity correction factors for grazing-incidence diffraction*. Review of Scientific Instruments, 2002. **73**(4): p. 1706-1710.



- 
127. Busch, P., et al., *Grazing-incidence small-angle X-ray scattering from thin polymer films with lamellar structures-the scattering cross section in the distorted-wave Born approximation*. Journal of Applied Crystallography, 2006. **39**: p. 433-442.
  128. Lee, B., et al., *Structural analysis of block copolymer thin films with grazing incidence small-angle X-ray scattering*. Macromolecules, 2005. **38**(10): p. 4311-4323.
  129. Levine, J.R., et al., *Grazing-Incidence Small-Angle X-Ray-Scattering - New Tool for Studying Thin-Film Growth*. Journal of Applied Crystallography, 1989. **22**: p. 528-532.
  130. Rauscher, M., et al., *Grazing incidence small angle x-ray scattering from free-standing nanostructures*. Journal of Applied Physics, 1999. **86**(12): p. 6763-6769.
  131. Sinha, S.K., et al., *X-Ray and Neutron-Scattering from Rough Surfaces*. Physical Review B, 1988. **38**(4): p. 2297-2311.
  132. Lazzari, R., *IsGISAXS: a program for grazing-incidence small-angle X-ray scattering analysis of supported islands*. Journal of Applied Crystallography, 2002. **35**: p. 406-421.
  133. Müller-Buschbaum, P., *Grazing incidence small-angle X-ray scattering: an advanced scattering technique for the investigation of nanostructured polymer films*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2003. **376**(1): p. 3-10.
  134. Müller-Buschbaum, P., et al., *Comparative analysis of nanostructured diblock copolymer films*. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, 2004. **59**(10-11): p. 1789-1797.
  135. Tolan, M., *X-ray scattering from soft-matter thin films - Materials science and basic research - Introduction*. X-Ray Scattering from Soft-Matter Thin Films, 1999. **148**: p. 1.
  136. Fendt, R., *Strukturuntersuchungen an dünnen Flüssigkeitsfilmen*, in *Lehrstuhl für Experimentelle Physik I*. 2003, Universität Dortmund: Dortmund. p. 72.

137. Meyer, A., *Untersuchung der molekularen Orientierung in dünnen Polymerfilmen mit Hilfe der Röntgenstreuung bei streifendem Einfall*, in *Chemie*. 1998, Hamburg. p. 130.
138. Madsen, A., et al., *Surface ordering in a concentrated suspension of colloidal particles investigated by x-ray scattering methods*. *Physical Review E*, 2001. **64**(6): p. 061406-1-061406-6.
139. Martorana, A., et al., *Treatment of grazing-incidence small-angle X-ray scattering data taken above the critical angle*. *Journal of Applied Crystallography*, 2001. **34**: p. 152-156.
140. Feidenhans'l, R., et al., *X-ray scattering investigation of a SrTiO<sub>3</sub>(103) bicrystal interface*. *Philosophical Magazine Letters*, 1998. **78**(1): p. 51-57.
141. Yoneda, Y., *Anomalous Surface Reflection of X Rays*. *Physical Review*, 1963. **131**(5): p. 2010.
142. Vanhove, L., *Correlations in Space and Time and Born Approximation Scattering in Systems of Interacting Particles*. *Physical Review*, 1954. **95**(1): p. 249-262.
143. Vineyard, G.H., *Grazing-Incidence Diffraction and the Distorted-Wave Approximation for the Study of Surfaces*. *Physical Review B*, 1982. **26**(8): p. 4146-4159.
144. Fromsdorf, A., R. Capek, and S.V. Roth, *m-GISAXS experiment and simulation of a highly ordered model monolayer of PMMA-beads*. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006. **110**(31): p. 15166-15171.
145. Tsori, Y., *Lamellar phases in nonuniform electric fields: Breaking the in-plane rotation symmetry and the role of dielectric constant mismatch*. *Macromolecules*, 2007. **40**(5): p. 1698-1702.
146. Fetzer, J., M. Haas, and S. Kurz, *Numerische Berechnung elektromagnetischer Felder*. 2002, Renningen-Malmsheim: expert verlag. 174.
147. Michael Jung, U.L., *Methode der finiten Elemente für Ingenieure*. 2001, Stuttgart, Leipzig, Wiesbaden: Teubner. 378.

- 
148. Schätzing, W., *FEM für Praktiker-Band 4: Elektrotechnik*. 2003, Renningen: expert verlag. 302.
  149. Reich, K., *Die Geschichte der Differentialgeometrie von Gauß bis Riemann (1828-1868)*. Archive for History of Exact Sciences, 1973. **11**(4): p. 273-376.
  150. Tagiyev, M.G., *Sufficient Condition for Strong Extremum in Degenerate Problem Calculus of Variation*. Izvestiya Akademii Nauk Azerbaidzhanskoi Ssr Seriya Fiziko-Tekhnicheskikh I Matematicheskikh Nauk, 1979(5): p. 30-36.
  151. Chevalier, L., *Quadratic Variation, Stochastic Calculus and  $L_p$  Inequalities for 2 Parameter Martingales with Continuous Paths*. Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L' Academie Des Sciences Serie A, 1980. **290**(18): p. 847-850.
  152. Peralba, J.C., *Characterization of Sub-Differential Associated with a Problem of Convex Minimization with a Vectoriel Constraint - Application to Calculus of Variation*. Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences Serie A, 1978. **286**(15): p. 675-678.
  153. Malliavin, P., *Transfer Principle with Application to Calculus of Variation*. Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L' Academie Des Sciences Serie A, 1977. **284**(3): p. 187-189.
  154. Yamaguchi, R. and S. Sato, *Relationship between Film Thickness and Electrooptical Properties in Polymer-Dispersed Liquid-Crystal Films*. Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers, 1994. **33**(7A): p. 4007-4011.
  155. Olszowka, V., et al., *Large scale alignment of a lamellar block copolymer thin film via electric fields: a time-resolved SFM study*. Soft Matter, 2006. **2**(12): p. 1089-1094.
  156. Anastasiadis, S.H., T.P. Russell, and S.K. Satija, *Neutron reflectivity studies of the surface-induced ordering of diblock copolymer films*. Phys. Rev. Lett., 1989. **62**(16): p. 1852.
  157. Thurn-Albrecht, T., et al., *Nanoscopic templates from oriented block copolymer films*. Advanced Materials, 2000. **12**(11): p. 787-791.

158. Pickett, G.T. and A.C. Balazs, *Equilibrium behavior of confined triblock copolymer films*. Macromolecular Theory and Simulations, 1998. **7**(2): p. 249-255.
159. Bayramoglu, G. and M.Y. Arica, *Surface energy components of a dye-ligand immobilized pHEMA membranes: Effects of their molecular attracting forces for non-covalent interactions with IgG and HSA in aqueous media*. International Journal of Biological Macromolecules, 2005. **37**(5): p. 249-256.
160. Mark, J.E., *Physical Properties of Polymers Handbook*. 1996, New York: AIP Press.
161. Rockford, L., et al., *Polymers on nanoperiodic, heterogeneous surfaces*. Physical Review Letters, 1999. **82**(12): p. 2602-2605.
162. Kim, S.O., et al., *Epitaxial self-assembly of block copolymers on lithographically defined nanopatterned substrates*. Nature, 2003. **424**(6947): p. 411-414.
163. Caykara, T., et al., *Influence of gel composition on the solubility parameter of poly(2-hydroxyethyl methacrylate-itaconic acid)*. Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 2002. **40**(18): p. 1995-2003.
164. Brandrup, J. and E.H. Immergut, *Polymer Handbook*. Third Edition ed. 1989: John Wiley & Sons.
165. Zhao, B., R.T. Haasch, and S. MacLaren, *Solvent-induced self-assembly of mixed poly(methyl methacrylate)/polystyrene brushes on planar silica substrates: Molecular weight effect*. Journal of the American Chemical Society, 2004. **126**(19): p. 6124-6134.
166. Xuan, Y., et al., *Morphology development of ultrathin symmetric diblock copolymer film via solvent vapor treatment*. Macromolecules, 2004. **37**(19): p. 7301-7307.
167. Zhao, B., R.T. Haasch, and S. MacLaren, *Self-reorganization of mixed poly(methyl methacrylate)/polystyrene brushes on planar silica substrates in response to combined selective solvent treatments and thermal annealing*. Polymer, 2004. **45**(23): p. 7979-7988.

- 
168. Gourianova, S., *Strukturelle und thermodynamische Parameter der Phasenmorphologie ultradünner Diblockcopolymerschichten untersucht mittels Rasterkraftmikroskopie*. 2003, Universität Clausthal. p. 109.
  169. Elbs, H., et al., *Microdomain morphology of thin ABC triblock copolymer films*. *Macromolecules*, 1999. **32**(4): p. 1204-1211.
  170. Walheim, S., et al., *Structure formation via polymer demixing in spin-cast films*. *Macromolecules*, 1997. **30**(17): p. 4995-5003.
  171. Kim, D.H., et al., *On the replication of block copolymer templates by poly(dimethylsiloxane) elastomers*. *Advanced Materials*, 2003. **15**(10): p. 811.
  172. Xu, T., et al., *Scattering study on the selective solvent swelling induced surface reconstruction*. *Macromolecules*, 2004. **37**(8): p. 2972-2977.
  173. Findon, A., H. Gleeson, and J. Lydon, *Realignment of a smectic-A phase with applied electric field*. *Physical Review E*, 2000. **62**(4): p. 5137-5142.
  174. Fukuda, J. and A. Onuki, *Dynamics of undulation instability in lamellar systems*. *Journal de Physique II*, 1995. **5**(8): p. 1107-13.
  175. Schmidt, K., et al., *Influence of initial order on the microscopic mechanism of electric field induced alignment of block copolymer microdomains*. *Langmuir*, 2005. **21**(25): p. 11974-11980.
  176. Xu, T., C.J. Hawker, and T.P. Russell, *Interfacial energy effects on the electric field alignment of symmetric diblock copolymers*. *Macromolecules*, 2003. **36**(16): p. 6178-6182.
  177. Hund, M. and H. Herold, *Design of a scanning probe microscope with advanced sample treatment capabilities: An atomic force microscope combined with a miniaturized inductively coupled plasma source*. *Review of Scientific Instruments*, 2007. **78**(6): p. 063703.
  178. Hund, M. and H. Herold, *Rastersondenmikroskop*. 2005, German Patent No. 102004043191; International Publication No. WO 2005/083717 A1; U.S. Application No. 10/598,045 (pending).
  179. Scherdel, S., et al., *Non-linear registration of scanning probe microscopy images*. *Nanotechnology*, 2006. **17**(3): p. 881-887.

180. Fischer, B. and J. Modersitzki, *Curvature based image registration*. Journal of Mathematical Imaging and Vision, 2003. **18**(1): p. 81-85.
181. Modersitzki, J., *Numerical Methods for Image Registration. Numerical Mathematics and Scientific Computation*. 2004: Oxford University Press.
182. Harrison, C., et al., *Dynamics of pattern coarsening in a two-dimensional smectic system*. Physical Review E, 2002. **66**(1): p. 011706-1-011706-27.
183. Constantin, D. and P. Oswald, *Diffusion coefficients in a lamellar lyotropic phase: Evidence for defects connecting the surfactant structure*. Physical Review Letters, 2000. **85**(20): p. 4297-4300.
184. Hubbard, P.L., K.M. McGrath, and P.T. Callaghan, *A study of anisotropic water self-diffusion and defects in the lamellar mesophase*. Langmuir, 2005. **21**(10): p. 4340-4346.
185. Choi, M.C., et al., *Ordered patterns of liquid crystal toroidal defects by microchannel confinement*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2004. **101**(50): p. 17340-17344.
186. Tsarkova, L., et al., *Defect evolution in block copolymer thin films via temporal phase transitions*. Langmuir, 2006. **22**(19): p. 8089-8095.
187. Basu, R. and A. Vilenkin, *Evolution of Topological Defects During Inflation*. Physical Review D, 1994. **50**(12): p. 7150-7153.
188. Trebin, H.R., *The Topology of Nonuniform Media in Condensed Matter Physics*. Advances in Physics, 1982. **31**(3): p. 195-254.
189. Mermin, N.D., *Topological Theory of Defects in Ordered Media*. Reviews of Modern Physics, 1979. **51**(3): p. 591-648.
190. Demus, D., et al., *Physical Properties of Liquid Crystals*. 1999, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto: Wiley-VCH.
191. Anthony, K.H., *Theory on Disclinations*. Archive for Rational Mechanics and Analysis, 1970. **39**(1): p. 43.
192. Kushnareva, T.V., S.V. Kushnarev, and V.K. Pershin, *Annihilation and creation of defects in nematic liquid crystals: Interaction between cylindrical-type defects*. Crystallography Reports, 1997. **42**(2): p. 294-299.

- 
193. Mather, P.T., D.S. Pearson, and R.G. Larson, *Flow patterns and disclination-density measurements in sheared nematic liquid crystals. 1. Flow-aligning 5CB*. Liquid Crystals, 1996. **20**(5): p. 527-538.
  194. Minoura, K., et al., *Dynamics of annihilation process of disclination pairs in nematic liquid crystals*. Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology Section a-Molecular Crystals and Liquid Crystals, 1997. **302**: p. 345-355.
  195. Sonnet, A.M. and E.G. Virga, *Dynamics of nematic loop disclinations*. Physical Review E, 1997. **56**(6): p. 6834-6842.
  196. Kroner, E., *New Developments in Field-Theory of Ordered, Solid Structures with Respect to Structural Defects*. Colloid and Polymer Science, 1978. **256**(9): p. 849-858.
  197. Anthony, K.H. and E. Kroner, *Continuum Theory of Polymers*. Kolloid-Zeitschrift and Zeitschrift Für Polymere, 1973. **251**(11): p. 813-817.
  198. Hahm, J., et al., *Defect evolution in ultrathin films of polystyrene-block-polymethylmethacrylate diblock copolymers observed by atomic force microscopy*. Journal of Chemical Physics, 1998. **109**(23): p. 10111-10114.
  199. Hahm, J. and S.J. Sibener, *Time-resolved atomic force microscopy imaging studies of asymmetric PS-b-PMMA ultrathin films: Dislocation and disclination transformations, defect mobility, and evolution of nanoscale morphology*. Journal of Chemical Physics, 2001. **114**(10): p. 4730-4740.
  200. Chandrasekhar, S., *Liquid Crystals*. 2nd ed. 1992, New York: Cambridge University Press.
  201. Huang, E., et al., *Mixed lamellar films: Evolution, commensurability effects, and preferential defect formation*. Macromolecules, 2000. **33**(1): p. 80-88.
  202. Niu, S.J. and R.F. Saraf, *Stability of order in solvent-annealed block copolymer thin films*. Macromolecules, 2003. **36**(7): p. 2428-2440.
  203. Costa, A.C., R.J. Composto, and P. Vlcek, *Dewetting of thin film blends containing block copolymer: effects of nonadsorbing block length and substrate Hydrophobicity*. Macromolecules, 2003. **36**(9): p. 3254-3260.

204. Green, P.F., T.M. Christensen, and T.P. Russell, *Ordering at Diblock Copolymer Surfaces*. *Macromolecules*, 1991. **24**(1): p. 252-255.
205. Green, P.F., et al., *Equilibrium Surface-Composition of Diblock Copolymers*. *Journal of Chemical Physics*, 1990. **92**(2): p. 1478-1482.
206. Olszowka, V., L. Tsarkova, and A. Böker, *3-Dimensional Control over Lamella Orientation in Thick Block Copolymer Films*, 2007.
207. Sauer, B.B. and G.T. Dee, *Surface tension and melt cohesive energy density of polymer melts including high melting and high glass transition polymers*. *Macromolecules*, 2002. **35**(18): p. 7024-7030.
208. Lee, J.-Y.C., Alfred, *Combinatorial Investigation of Crazing in Thin Film Nanocomposites*. American Physical Society, APS March Meeting, March 21-25, 2005, abstract #C1.155; <http://www.pse.umass.edu/acrosby/images/craze-2003poster.pdf>, 2005.
209. Potemkin, I.I., et al., *Effect of the molecular weight of AB diblock copolymers on the lamellar orientation in thin films: Theory and experiment*. *Macromolecular Rapid Communications*, 2007. **28**(5): p. 579-584.
210. Busch, P., et al., *Inner structure of thin films of lamellar poly(styrene-*b*-butadiene) diblock copolymers as revealed by grazing-incidence small-angle scattering*. *Macromolecules*, 2007. **40**(3): p. 630-640.
211. Thomas, E.L., et al., *Periodic Area-Minimizing Surfaces in Block Copolymers*. *Nature*, 1988. **334**(6183): p. 598-601.
212. <http://www.ugr.es/~fmartin/scherk-4.jpg>.
213. Kim, S.H., et al., *Highly oriented and ordered arrays from block copolymers via solvent evaporation*. *Advanced Materials*, 2004. **16**(3): p. 226.
214. Khanna, V., et al., *Deformation and fracture of lamellar and cylindrical block copolymers with unentangled glassy matrices: Effect of chain architecture and microdomain orientation*. *Macromolecules*, 2006. **39**(13): p. 4480-4492.
215. Pickett, G.T., T.A. Witten, and S.R. Nagel, *Equilibrium Surface Orientation of Lamellae*. *Macromolecules*, 1993. **26**(12): p. 3194-3199.



216. Shull, K.R., *Mean-Field Theory of Block Copolymers - Bulk Melts, Surfaces, and Thin-Films*. *Macromolecules*, 1992. **25**(8): p. 2122-2133.
217. Busch, P., et al., *Lamellar diblock copolymer thin films investigated by tapping mode atomic force microscopy: Molar-mass dependence of surface ordering*. *Macromolecules*, 2003. **36**(23): p. 8717-8727.
218. Lai, C.J., W.B. Russel, and R.A. Register, *Scaling of domain spacing in concentrated solutions of block copolymers in selective solvents*. *Macromolecules*, 2002. **35**(10): p. 4044-4049.



## 11 Abkürzungsverzeichnis

AFM	= Rasterkraftmikroskopie
c	= Kohäsionsenergiedichte
d	= Filmdicke des Polymers im gequollenen Zustand
$d_0$	= Filmdicke des Polymers im trockenen Zustand
$\bar{D}$	= dielektrische Verschiebung
E	= elektrisches Feld
$E_a$	= Aktivierungsenergie
$E_{Grenz}$	= Grenzflächenenergie
$E_{Streck}$	= Streckenergie
f	= Volumenbruch eines der beiden Blöcke in einem Diblockcopolymer
F	= Kraft
$F_0$	= Freie Energie in Abwesenheit des elektrischen Feldes
F	= Freie Energie mit angelegtem elektrischen Feld
g	= Auflösungsvermögen
Gew%	= Gewichtsprozent
gew%igen	= gewichtsprozentigen
GISAXS	= grazing incidence small angle x-ray scattering; Röntgenkleinwinkelstreuung unter streifendem Einfall
h	= Stunde
$h$	= Planksche Konstante
$\Delta H_{vap}$	= Verdampfungsenthalpie

---

ISL	= intermediate state limit; Bereich der mittleren Phasenseparation
k	= Federkonstante
$L_0$	= Lamellendicke im Volumen
m	= Masse
$M_w$	= Molekulargewicht
$M_n$	= Molekulargewicht (Zahlenmittel)
min	= Minute
$N$	= Gesamtpolymerisationsgrad
n	= Brechungsindex
ODT	= order-disorder transition; Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergang
$p$	= Dampfdruck
$p_{sat}$	= Sättigungsdampfdruck
$P_2$	= Ordnungsparameter
PHEMA	= Poly (2-hydroxyethylmethacrylat)
PMMA	= Poly(methylmethacrylat)
PS	= Polystyrol
PVP	= Poly(2-vinylpyridin)
Q	= Qualitätsfaktor
$\vec{q}$	= Streuvektor
$R$	= Gaskonstante
REM	= Rasterelektronenmikroskopie
SHM	= Poly(styrol)- <i>b</i> -poly(2-hydroxyethylmethacrylat)- <i>b</i> -poly-(methylmethacrylat)
SSL	= strong segregation limit; Bereich der starken Phasenseparation
SV	= Poly(styrol)- <i>b</i> -poly(2-vinylpyridin)

---

T	= Temperatur
TEM	= Transmissionselektronenmikroskopie
THF	= Tetrahydrofuran
U	= elektrische Spannung
$U_v$	= innere molare Verdampfungsenergie
V	= Volumen
WSL	= weak segregation limit; Bereich der schwachen Phasenseparation
$\alpha$	= Aperturwinkel
$\alpha_c$	= kritischer Winkel
$\beta$	= Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von der Zusammensetzung der Komponenten A und B
$\delta$	= Löslichkeitsparameter
$\Delta$	= Ellipsometerwinkel
$\gamma$	= Grenzflächenspannung
$\varepsilon$	= Dielektrizitätskonstante
$\varepsilon_{ij}$	= Wechselwirkungsenergie zwischen den Blöcken i und j
$\theta$	= Theta-Temperatur
$\lambda$	= Wellenlänge
$\chi$	= Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter
$\chi_{AB}$	= Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter zwischen den Blöcken A und B
$\phi_P$	= Volumenbruch des Polymers im Lösungsmittel
$\eta$	= Viskosität
v	= (Defekt-)Geschwindigkeit
$\sigma$	= Zugspannung

$\dot{\gamma}$  = Scherrate

$\omega$  = Frequenz

$\psi$  = Ellipsometerwinkel

# Danksagung

Das Gelingen dieser Arbeit wäre ohne das passende Umfeld und die Unterstützung von vielen hilfsbereiten Personen nicht möglich gewesen. Besonders bedanken möchte ich mich bei:

Prof. Alexander Böker für die intensive Betreuung und die zahlreichen Anregungen und Diskussionen.

Prof. Georg Krausch danke ich für die interessante Themenstellung, die Diskussionsbereitschaft und die Aufgeschlossenheit gegenüber neuen wissenschaftlichen Fragestellungen.

Ein großes Dankeschön gebührt:

Larisa Tsarkova für die vielen ausführlichen Diskussionen und die Einführung in die Welt der Blockcopolymerfilme.

Markus Hund für die gute Zusammenarbeit, die Diskussionen und seine Hilfe beim Aufbau des quasi in-situ Experimentes.

Der NW I-Werkstatt für die schnelle Realisierung von technischen Aufbauten und Herrn Krejtschi für das Video zur quasi in-situ Anlage.

Volker Kuntermann, Sabine Scherdel und Kristin Schmidt für die Softwareunterstützung.

Carmen Kunert für die Präparation der TEM-Querschnitte und die TEM-Probenvermessung.

Anne Horn für die REM-Bilder und das Korrekturlesen.

Allen Mitgliedern der PC II-Arbeitsgruppe für die gute Zusammenarbeit und die lustigen Unternehmungen außerhalb der Arbeitszeit.

Sybille Zimmermann für die Hilfe in allen bürokratischen und organisatorischen Belangen.

Mein besonderer Dank gilt meinem Freund Michael, der mich während dieser Arbeit unterstützt hat, die Arbeit auf Fehler korrigiert hat, und mir auch sonst mit Rat und Tat zur Seite stand.

Mein Dank gilt vor allem meinen Eltern, die mich während des Studiums und der Promotion tatkräftig unterstützt haben.



# **Erklärung**

Die vorliegende Arbeit wurde von mir selbständig verfasst und ich habe keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel und Quellen benutzt. Ferner habe ich nicht versucht, anderweitig mit oder ohne Erfolg eine Dissertation einzureichen oder mich der Doktorprüfung zu unterziehen.

Bayreuth, den 28.11.2007